BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

ERSTES ERGÄNZUNGSWERK

DIE LITERATUR VON 1910—1919 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

FRIEDRICH RICHTER

DREIZEHNTER UND VIERZEHNTER BAND

ALS ERGÄNZUNG DES DREIZEHNTEN UND VIERZEHNTEN BANDES DES HAUPTWERKES

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

LITHOPRINTERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1942

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1933

Mitarbeiter:

Margarete Baumann
Gertrud Berend
Jakob Bikerman
Olga Dietrich
Edith Josephy
Hedwig Kuh
Gerhard Langer
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Fritz Radt

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

IX. Amine.

(Schluß.)

B. Diamine.

C. Triamine.

D. Tetraamine.

E. Pentaamine.

F. Oktaamine.

Seite

G. Oxy-amine.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique (seit 1914 geteilt in: Annales de Chimie und Annales de Physique)
Am.	American Chemical Journal
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ann. Phys.	Annalen der Physik (WIEN und PLANCK)
Ann. Physique	Annales de Physique
Ar.	Archiv der Pharmazie
Ar. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
Chem. N.	Chemical News
Ch. I.	Chemische Industrie
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches
Fr.	Zeitschrift für analytische Chemie (FRESENIUS)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Zeitschrift für physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen
M.	Monatshefte für Chemie
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle
Ph. Ch.	Zeitschrift für physikalische Chemie
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)
Soc.	Journal of the Chemical Society of London
Z. ang. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Z. Biol.	Zeitschrift für Biologie
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen.

Jahr	A.	A. ch.	Am.	Am. Soc.	Ann. Phys.	Ar. Pth.	Ar.	B.	Bio-chem. J.	Bio. Z.	Bl.
1910	372—377	[8] 19—21	43—44	32	[4] 31—33	62—63	248	43		23—29	[4] 7
1911	378—385	22—24	45—46	33	34—36	64—66	249	44		30—37	9
1912	386—394	25—27	47—48	34	37—39	67—70	250	45		38—47	11
1913	395—402	28—30	49—50	35	40—42	71—74	251	46	7	48—57	13
1914	403—406	[9] 1—2		36	43—45	75—77	252	47	8	58—67	15
1915	407—410	3—4		37	46—48	78	253	48	9	68—71	17
1916	411	5—6		38	49—51	79	254	49	10	72—77	19
1917	412—413	7—8		39	52—54	80—81	255	50	11	78—84	21
1918	414—417	9—10		40	55—57	82—83	256	51	12	85—92	23
1919	418—419	11—12		41	58—60	84	257	52	13	93—100	25
1920	420—421	13—14		42	61—63	85—88	258	53	14	101—112	27
1921	422—425	15—16		43	64—66	89—91	259	54	15	113—126	29
1922	426—429	17—18		44	67—69	92—95	260	55	16	127—133	31
1923	430—434	19—20		45	70—72	96—100	261	56	17	134—143	33
1924	435—440	[10] 1—2		46	73—75	101—104	1924	57	18	144—154	35
1925	441—445	3—4		47	76—78	105—110	1925	58	19	155—166	37
1926	446—450	5—6		48	79—81	111—118	1926	59	20	167—179	39
1927	451—459	7—8		49	82—84	119—126	1927	60	21	180—191	41
1928	460—467	9—10		50	85—87	127—138	1928	61	22	192—203	43
1929	468—476	11—12		51	[5] 1—3	139—146	1929	62	23	204—216	45
1930	477—484	13—14		52	4—6	147—158	1930	63	24	217—229	47
1931	485—491	15—16		53	8—11	159—162	1931	64	25	230—243	49

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1910	101—102	33	34	150—151	49	40	64—70		8	8	14	[2] 81—82	31	51
1911	103—104	34	35	152—153	50	41	71—76		9—10	9	15	83—84	32	52
1912	105—106	35	36	154—155	51	42	77—82		11—13	10	16	85—86	33	53
1913	107—108	36	37	156—157	52	43	83—88		14—16	11	17	87—88	34	54
1914	109—110	37	38	158—159	53	44	89—93		17—19	12	18	89—90	35	55
1915	111—112	38	39	160—161	54	45	94—96		20—23	13	19	91—92	36	56
1916	113—114	39	40	162—163	55	46	97—98		24—28	14	20	93—94	37	57
1917	115—116	40	41	164—165	56	47	99—100		29—32	15	21	95—96	38	58
1918	117	41	42	166—167	57	48	101—103	1	33—36	16	22	97—98	39	59

Jahr	Chem. N.	Ch. I.	Ch. Z.	C. r.	Fr.	G.	H.	Helv.	J. biol. Chem.	J. Chim. phys.	J. phys. Chem.	J. pr.	M.	P.C.H.
1919	118—119	42	43	168—169	58	49	104—108	2	37—40	17	23	99	40	60
1920	120—121	43	44	170—171	59	50	109—111	3	41—45	18	24	100	41	61
1921	122—123	44	45	172—173	60	51	112—117	4	46—49	19	25	101—103	42	62
1922	124—125	45	46	174—175	61	52	118—123	5	50—54	} 20	26	104—105	43	63
1923	126—127	46	47	176—177	62—63	53	124—131	6	55—58		27	106	44	64
1924	128—129	47	48	178—179	64—65	54	132—141	7	59—62	21	28	107—108	45	65
1925	130—131	48	49	180—181	66—67	55	142—150	8	63—66	22	29	109—111	46	66
1926	132—133	49	50	182—183	68—69	56	151—161	9	67—71	23	30	112—114	47	67
1927	134—135	50	51	184—185	70—72	57	162—172	10	72—75	24	31	115—117	48	68
1928	136—137	51	52	186—187	73—75	58	173—179	11	76—80	25	32	118—119	49—50	69
1929	138—139	52	53	188—189	76—78	59	180—185	12	81—84	26	33	120—123	51—54	70
1930	140—141	53	54	190—191	79—82	60	186—193	13	85—89	27	34	124—128	55—56	71
1931	142—143	54	55	192—193	83—86	61	194—203	14	90—94	28	35	129—131	57—58	72

Jahr	Ph. Ch.	R.	R. A. L.	Soc.	Z. anorg. Ch.	Z. ang. Ch.	Z. El. Ch.	Z. Kr.	Ж.
1910	70—74	29	[5] 19	97	65—68	23	16	47	42
1911	75—77	30	20	99	69—72	24	17	48—49	43
1912	78—80	31	21	101	73—78	25	18	50	44
1913	81—85	32	22	103	79—83	26	19	51—52	45
1914	86—88	33	23	105	84—89	27	20	53	46
1915	89—90	34	24	107	90—93	28	21	54	47
1916	91	35	25	109	94—98	29	22		48
1917		36	26	111	99—101	30	23		49
1918	92	37	27	113	102—104	31	24	55	
1919	93	38	28	115	105—108	32	25		
1920	94—96	39	29	117	109—114	33	26		50—52
1921	97—99	40	30	119	115—119	34	27	56	53
1922	100—102	41	31	121	120—125	35	28	57	54—55
1923	103—107	42	32	123	126—131	36	29	58—59	
1924	108—113	43	33	125	132—141	37	30	60—61	
1925	114—118	44	[6] 1—2	127	142—149	38	31	62	56—57
1926	119—124	45	3—4	1926	150—158	39	32	63—64	58
1927	125—130	46	5—6	1927	159—167	40	33	65	59
1928	131—A 139; B 1	47	7—8	1928	168—176	41	34	66—68	60
1929	A 140—145; B 2—6	48	9—10	1929	177—184	42	35	69—72	61
1930	A 146—151; B 7—10	49	11—12	1930	185—194	43	36	73—76	62
1931	A 152—157; B 11—14	50	13—14	1931	195—202	44	37	77—80	1(63)

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
C.	Chemisches Zentralblatt
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
Danske Videnskab. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin)
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916). 3. Aufl. Bd. I u. II von E. GILDEMEISTER. Miltitz (1928—1929)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener Medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar
Öst.-ung.Z.Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science

Abkürzung	Titel
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 6. Aufl. (Berlin 1923); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halb-Monatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921: Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.-ang.	= linear-angular
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
		Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
alkoh.	= alkoholisch		
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Namen)	= normal
Anm.	= Anmerkung		
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch-aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	racem.	= racemisch
		S.	= Seite
ber.	= berechnet	s.	= siehe
bezw.	= beziehungsweise	s. a.	= siehe auch
ca.	= circa	s. o.	= siehe oben
D	= Dichte	s. u.	= siehe unten
D_4^{20}	= Dichte bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°	sek.	= sekundär
		spezif.	= spezifisch
Darst.	= Darstellung	Spl.	= Supplement
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Stde.	= Stunde
		stdg.	= stündig
E	= Erstarrungspunkt	Stdn.	= Stunden
Einw.	= Einwirkung	symm.	= symmetrisch
Ergw.	= Ergänzungswerk	Syst. No.	= System-Nummer
F	= Schmelzpunkt	Temp.	= Temperatur
gem.-	= geminus-	tert.	= tertiär
Hptw.	= Hauptwerk	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
inakt.	= inaktiv	V.	= Vorkommen
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
konz.	= konzentriert	vic.-	= vicinal-
korr.	= korrigiert	Vol.	= Volumen
Kp	= Siedepunkt	wäßr.	= wäßrig
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	Zers.	= Zersetzung
		%	= Prozent
lin.	= linear	%ig	= prozentig

Übertragung der griechischen Buchstaben in Ziffern.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm = Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2 = Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3 = Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg = Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol = Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l = Liter
h = Stunde
min = Minute
sec = Sekunde
grad = Grad
° = Celsiusgrad
° absol. = Grad der absoluten Skala
cal = Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal = Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm. = 760 mm Hg
dyn = gcm/sec^2
megadyn = 10^6 dyn
bar = dyn/cm^2
megabar = 10^6 bar
Å = 10^{-7} mm
mμ = 10^{-6} mm
μ = 10^{-3} mm
Amp. = Ampère
Milliamp. = Milliampère
Amp.-h = Ampère-Stunde
W = Watt
kW = Kilowatt
Wh = Wattstunde
kWh = Kilowattstunde
Coul. = Coulomb
Ω = Ohm
rez. Ohm = reziproke Ohm
V = Volt
Joule = Joule

Erklärung der Hinweise auf das Hauptwerk.

1. Die in *Klammern gesetzten, kursiv gedruckten Zahlen* hinter den Namen von Verbindungen geben die Seite an, auf der die gleiche Verbindung im entsprechenden Bande des Hauptwerkes zu finden ist.

2. Findet man im Text eine *geschweifte Klammer* {...}, so bedeutet dies, daß die an die Klammer sich unmittelbar anschließenden Angaben nur Ergänzungen zu denselben Sätzen des Hauptwerkes sind, die durch die in der Klammer angeführten Stichworte gekennzeichnet sind.

3. In den *Seitenüberschriften* findet man in fetter Kursivschrift diejenigen Seiten des Hauptwerkes angegeben, zu denen die auf der betreffenden Seite des Ergänzungsbandes befindlichen Ergänzungen gehören.

4. *Berichtigungen* zum Hauptwerk sind in Kursivschrift gesetzt.

ZWEITE ABTEILUNG

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN

(FORTSETZUNG)



IX. Amine.

(SCHLUSS.)

B. Diamine.

1. Diamine $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. **Diamin** $C_5H_{12}N_2 = C_5H_8(NH_2)_2$ von ungewisser Konstitution *(S. 1)*. — Chloroplatinat $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4(+3H_2O?)$. Braunrote, monokline Krystalle (FEDOROW, *Z. Kr.* **54**, 41).

2. Diamine $C_6H_{14}N_2$.

1. ***1.3-Diamino-cyclohexan, Hexahydro-m-phenylendiamin*** $C_6H_{14}N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(NH_2)\cdot CH_2}{CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot NH_2$ *(S. 2)*. *B.* Bei der Hydrierung von 3-Nitro-anilin bei Gegenwart von viel kolloidem Platin in Essigsäure und Salzsäure bei 55° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1533). — Kp: 193—194°. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

2. ***1.4-Diamino-cyclohexan, Hexahydro-p-phenylendiamin*** $C_6H_{14}N_2 = H_2N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot NH_2$.

a) Gemisch von cis- und trans-Form *(S. 2)*. *B.* Bei der Hydrierung von 4-Nitroanilin bei Gegenwart von kolloidem Platin in Essigsäure und Salzsäure bei ca. 65° (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1534). — Kp: 181°.

b) trans-Form. *B.* Das Dihydrochlorid erhält man durch Kochen von fein verteiltem trans-Hexahydroterephthalsäurediazid (Ergw. Bd. IX, S. 318) mit Wasser, nachfolgendes Behandeln mit Wasser unter Druck bei 120° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Salzsäure unter Druck auf 140° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 33). Das Dihydrochlorid entsteht aus trans-Hexahydro-p-phenylendiurethan (S. 4) und konz. Salzsäure im Rohr bei 7-stdg. Erhitzen auf 120° oder bei 24-stdg. Erhitzen auf 100° (C., *J. pr.* [2] **91**, 34). — Krystalle (aus dem Dampf). F: 72—73°. Kp_{18}: 87—88°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Zieht begierig Kohlensäure an. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — Sulfat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absol. Alkohol. Schwärzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. — Pikrat $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Blättchen (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen auf 275°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

trans-1.4-Bis-acetamino-cyclohexan $C_{10}H_{18}O_2N_2 = C_6H_{10}(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(vgl. S. 2)*. *B.* Durch Acetylieren von salzsaurem trans-1.4-Diamino-cyclohexan (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 36).

trans-1.4-Bis-benzamino-cyclohexan $C_{20}H_{22}O_2N_2 = C_6H_{10}(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des trans-1.4-Diamino-cyclohexans und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 36). — Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

trans-1.4-Bis-carbomethoxyamino-cyclohexan, trans-Hexahydro-p-phenylen-bis-[carbamidsäure-methylester] $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_6H_{10}(NH\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von trans-Hexahydroterephthalsäurediazid mit absol. Methanol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 29). — Nadeln (aus Methanol). F: 263°.

trans-1.4-Bis-carbäthoxyamino-cyclohexan, trans-Hexahydro-p-phenylen-diurethan $C_{12}H_{22}O_4N_2 = C_6H_{10}(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von trans-Hexahydroterephthalsäurediazid mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

trans-Hexahydro-p-phenylen-bis-[carbamidsäure-benzylester] $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_{10}(NH\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von trans-Hexahydroterephthalsäurediazid mit Benzylalkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 30). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244—245°.

N.N′-Bis-[4-carboxyamino-cyclohexyl]-harnstoff $C_{15}H_{26}O_5N_4 = (HO_2C\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot NH)_2CO$. Über ein Präparat, dem diese Konstitution zugeschrieben wird, vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 32.

trans-1.4-Bis-phenylureido-cyclohexan $C_{20}H_{24}O_2N_4 = C_6H_{10}(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von trans-Hexahydroterephthalsäurediazid mit Anilin auf 200° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 30). — Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit verd. Kaliumdichromat-Lösung eine tiefrote Färbung.

N.N′-Bis-[4-phenylureido-cyclohexyl]-harnstoff (?) $C_{27}H_{36}O_3N_6 = (C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot NH)_2CO$(?). *B.* Aus trans-Hexahydroterephthalsäurediazid und Anilin in absol. Äther bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] 91, 31). — Gelbliches Pulver. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit verd. Kaliumdichromat-Lösung eine tiefrote Färbung.

3. 3.4-Diamino-1-methyl-cyclohexan $C_7H_{16}N_2 = CH_3\cdot HC<{CH_2\cdot CH(NH_2) \atop CH_2 ——— CH_2}>CH\cdot NH_2$.

B. Durch Reduktion des Dioxims des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure oder mit Natrium und Alkohol (KOETZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] 90, 377). — Ist mit Wasserdampf flüchtig. — **Hydrochlorid.** Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°.

3.4-Bis-benzamino-1-methyl-cyclohexan $C_{21}H_{24}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_9(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 3.4-Diamino-1-methyl-cyclohexan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (KOETZ, NUSSBAUM, TAKENS, *J. pr.* [2] 90, 388). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

4. 1.4-Diamino-cyclooctan $C_8H_{18}N_2 = H_2N\cdot CH<{CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2) \atop CH_2 — CH_2 — CH_2}>CH_2$.

1.4-Bis-dimethylamino-cyclooctan $C_{12}H_{26}N_2 = C_8H_{14}[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von Bis-dimethylamino-cyclooctadien (S. 5) mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* 44, 3440). — Gelbliches Öl von schwachem Geruch. Kp_{718}: 259—261°. D_4^0: 0,926; D_4^{20}: 0,913. — Ist in schwefelsaurer Lösung gegen Permanganat beständig.

2. Diamine $C_nH_{2n}N_2$.

3.6-Diamino-cyclohexen-(1) $C_6H_{12}N_2 = HC<{CH\cdot CH(NH_2) \atop CH(NH_2)—CH_2}>CH_2$.

3.6-Bis-dimethylamino-cyclohexen-(1) $C_{10}H_{20}N_2 = C_6H_8[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-cyclohexen-(1) und Dimethylamin in Benzol in der Kälte (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1469). — Öl von narkotischem Geruch. Kp_{725}: 219,5—223,5°; Kp_{10}: 90,5—92,5°. D_4^0: 0,920. — Bräunt sich rasch an der Luft. Mit Wasser nur in der Kälte mischbar. — Ist gegen Permanganat unbeständig. — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Täfelchen. Zersetzt sich bei 259—260°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Bis-hydroxymethylat des 3.6-Bis-dimethylamino-cyclohexens-(1) $C_{12}H_{28}O_2N_2 = C_6H_8[N(CH_3)_3\cdot OH]_2$. Zerfällt beim Eindampfen der wäßr. Lösung in Benzol und Trimethylamin; der Zerfall erfolgt unter Atmosphärendruck bei ca. 100°, unter 20 mm Druck bei ca. 40—45° und unter ca. 0,01 mm Druck bei ca. 0° (WILLSTÄTTER, HATT, *B.* 45, 1470). — **Dijodid** $C_{12}H_{26}N_2I_2$. Mikroskopische Täfelchen. F: 236° (Zers.). Löslich in ca. $^1/_2$ Tl. siedendem Wasser, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform.

3. Diamine $C_nH_{2n-2}N_2$.

Derivate eines Diamino-cyclooctadiens $C_8H_{14}N_2$ mit unbekannter Lage der Doppelbindungen.

Bis-dimethylamino-cyclooctadien $C_{12}H_{22}N_2 = C_8H_{10}[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Dibromcyclooctadien (Ergw. Bd. V, S. 62) und 6 Mol Dimethylamin in Benzol, anfangs unter Kühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3439). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Schwach gelbliches, narkotisch riechendes Öl, das bei tiefer Temperatur glasig erstarrt. Kp_{14}: 126—127°. D_4^0: 0,944; D_4^{20}: 0,935. Löslich in kaltem Wasser, weniger löslich in heißem Wasser. — Färbt sich an der Luft dunkelbraun. — $C_{12}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

Bis-hydroxymethylat des Bis-dimethylamino-cyclooctadiens $C_{14}H_{30}O_2N_2 = C_8H_{10}[N(CH_3)_3 \cdot OH]_2$. *B.* Das Dibromid entsteht aus Dibromcyclooctadien (Ergw. Bd. V, S. 62) und Trimethylamin in Alkohol oder aus Bis-dimethylamino-cyclooctadien und Methylbromid (WILLSTÄTTER, WASER, *B.* **44**, 3440). — Das Dijodid gibt bei der Einw. von Silberoxyd und nachfolgenden Destillation unter 0,02 bis 0,2 mm Druck bei 30—45° Cyclooctatetraen (WI., WA., *B.* **44**, 3442; WI., HEIDELBERGER, *B.* **46**, 518). — **Dibromid** $C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). F: 195—196° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit 50%iger Kalilauge erfolgt Spaltung (WI., WA.). — **Dijodid.** Spießförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Chloroform (WI., WA.). — $C_{14}H_{28}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Prismen und Tafeln (aus Wasser). Schwärzt sich von 225° an, ohne zu schmelzen. Löslich in 200—250 Tln. kaltem Wasser (WI., WA.).

4. Diamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Diamine $C_6H_8N_2$.

1. ***1.2-Diamino-benzol, Phenylendiamin-(1.2), o-Phenylendiamin*** $C_6H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 6)*. *B.* Durch Reduktion von 1.2-Dinitro-benzol mit Natriumhypophosphit bei Gegenwart von schwammigem Kupfer in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 956). Beim Leiten von dampfförmigem 2-Nitro-anilin mit Wasserstoff über Kupfer bei 210—320° (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439).

Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.2-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 74° und 48 Gew.-% o-Phenylendiamin): KREMANN, STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 524, 560; mit 1.3-Dinitro-benzol (Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung?): KR., ST., *M.* **39**, 525, 563; mit 1.4-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 84° und 65 Gew.-% o-Phenylendiamin): KR., ST., *M.* **39**, 526, 567; mit 2.4-Dinitro-toluol (Eutektikum bei 52° und 21,5 Gew.-% o-Phenylendiamin): KR., ST., *M.* **39**, 523, 557; mit Trimethylcarbinol (Eutektikum bei 21° und 3 Gew.-% o-Phenylendiamin): KR., WLK, *M.* **40**, 211, 225; mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei 39° und 9 Gew.-% o-Phenylendiamin): KR., PETRITSCHEK, *M.* **38**, 416, 432. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, m- und p-Nitro-phenol, α- und β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und p-Nitroso-dimethylanilin s. bei den Additionsverbindungen (S. 6). — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Capillarer Aufstieg wäßr. o-Phenylendiamin-Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 367. Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, BOLTINA, *Ж.* **46**, 1798; *C.* **1915** II, 463. Elektrische Doppelbrechung von Gemischen mit Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 16.

Verhalten des Hydrochlorids im ultravioletten Licht in Gegenwart von Nitroverbindungen oder Aldoximen: BAUDISCH, E. MAYER, *B.* **45**, 1774. o-Phenylendiamin liefert mit Jod in Benzol oder Alkohol 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) (RICHTER, *B.* **44**, 3469; KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 25). Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit Dibenzoylmethan in wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man das Hydrochlorid des 2-Phenyl-benzimidazols (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **43** I, 303). o-Phenylendiamin gibt mit Diphenyltriketon in Alkohol in der Kälte 2-Phenyl-3-benzoyl-chinoxalin und das Hydrat des Diphenyltriketon-mono-[2-amino-anils] (S. 7), in der Wärme oder in Gegenwart von Essigsäure entsteht fast ausschließlich das Chinoxalin-Derivat (G., CH., *G.* **43** I, 301). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Benzoylcyanamid (Ergw. Bd. IX, S. 105) in Alkohol Benzimidazolon-(2)-benzoylimid (Syst. No. 3567) (PIERRON, *C. r.* **151**, 1365). o-Phenylendiamin gibt mit 2 Mol chloressigsaurem Natrium im Rohr bei 100° o-Phenylendiglycin, bei 120—150° N-[2-Methylamino-

phenyl]-glycin (S. 9) (FRÄNKEL, BRUCKNER, *B.* **49**, 488). Umsetzung mit Adipinsäurechlorid: WEDEKIND, *C.* **1911** II, 335; KIEFER, Dissertation [Göttingen 1921]. Bei der Einw. der Verbindung $C_6H_4<{CO \atop Se}>CO$ (Syst. No. 2479) in Äther oder des Dimethylesters der Diphenyldiselenid-dioxalylsäure-(2.2′) (Ergw. Bd. X, S. 459) in Essigsäure + Salzsäure erhält man die Verbindung $\left[C_6H_4<{N:C\cdot OH \quad Se- \atop N:C\text{——}C_6H_4}\right]_2$ (Syst. No. 3635) (LESSER, SCHOELLER, *B.* **47**, 2303). o-Phenylendiamin entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin oder Anisol bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* **45**, 2386). — Über die physiologische Wirkung von o-Phenylendiamin vgl. G. JOACHIMOGLU in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1093.

Salze und additionelle Verbindungen. $C_6H_8N_2 + 2HClO_4$ (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). — $C_6H_8N_2 + 2HBr + 2AuBr_3$. Zinnoberrote Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 398). — $C_6H_8N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Braune monokline Tafeln (G., *B.* **43**, 3233).

Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen. Verbindung mit Phenol $C_6H_8N_2 + 4C_6H_6O$. F: 29° (KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* **38**, 411, 418). Bildet Eutektika mit Phenol bei 28° und 14 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit einer unbeständigen o-Phenylendiamin-Phenol-Verbindung bei 29° und 26 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit m-Nitro-phenol $C_6H_8N_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 74° (KR., PE., *M.* **38**, 417, 438). Bildet ein Eutektikum mit m-Nitro-phenol bei ca. 74° und 18,5 Gew.-% o-Phenylendiamin. Eine zweite Verbindung mit m-Nitro-phenol hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_6H_8N_2 + C_6H_5O_3N$ und ist unbeständig. — Verbindung mit p-Nitro-phenol $C_6H_8N_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 88° (KR., PE., *M.* **38**, 412, 426). Bildet Eutektika mit p-Nitrophenol bei ca. 86° und 19 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 78° und 54—55 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit α-Naphthol $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O$. F: 60° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 509, 533). Bildet Eutektika mit α-Naphthol bei 58° und 26 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 58° und 56 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit β-Naphthol $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O$. F: 86° (KR., STR., *M.* **39**, 510, 534). Bildet Eutektika mit β-Naphthol bei 81° und 28 Gew.-% β-Naphthol, mit o-Phenylendiamin bei 79° und 65 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit Brenzcatechin $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 85° (KR., STR., *M.* **39**, 515, 543). Bildet Eutektika mit Brenzcatechin bei 76° und 28 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 76° und 70 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit Resorcin $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 50° (KR., STR., *M.* **39**, 516, 544). Bildet Eutektika mit Resorcin bei 47° und 40 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 45° und 64 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit Hydrochinon $2C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 105° (KR., STR., *M.* **39**, 517, 546). Bildet Eutektika mit Hydrochinon bei 103° und 60,5 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 92° und 89 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit Pyrogallol $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_3$. F: 94° (KR., ZECHNER, *M.* **39**, 782, 794). Bildet Eutektika mit Pyrogallol bei 88° und 31 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 74° und 70 Gew.-% o-Phenylendiamin. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin $C_6H_8N_2 + C_8H_{10}ON_2$. F: 99° (KR., WLK, *M.* **40**, 61, 73). Bildet Eutektika mit p-Nitroso-dimethylanilin bei 68° und 12,5 Gew.-% o-Phenylendiamin, mit o-Phenylendiamin bei 87° und 71 Gew.-% o-Phenylendiamin.

Funktionelle Derivate des o-Phenylendiamins.

N.N-Diäthyl-o-phenylendiamin, 2-Amino-diäthylanilin $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-diäthylanilin mit Zinn und konz. Salzsäure (WEISSENBERGER, *M.* **33**, 834). — Nach Mispeln riechendes Öl. Kp_{744}: 312,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Säulen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 145°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{10}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 236°.

N-Phenyl-o-phenylendiamin, 2-Amino-diphenylamin $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 16)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-diphenylamin in Alkohol mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46**, 342). In geringer Menge bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf N.N-Diphenyl-hydrazin bei —16°, neben anderen Produkten (WIELAND, MÜLLER, *B.* **46**, 3308). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Nitrodiphenylamin in Gegenwart von Natriumacetat Phenazin (Syst. No. 3487) (K., H.). Mit

3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) in Alkohol und konz. Schwefelsäure erhält man Farbsalze der Basen I und II (Syst. No. 3722) und andere Produkte (K., CORDONE, *B.* 46, 2975). —

I. [Strukturformel: OH C₆H₅ am N; CH₃·CO·HN] II. [Strukturformel: CH₃·CO·HN; OH C₆H₅ am N]

Gibt mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure eine tief blutrote Lösung, aus der sich ein braunroter Niederschlag ausscheidet (W., M., *B.* 46, 3309).

2'.4'-Dinitro-2-amino-diphenylamin, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-o-phenylendiamin $C_{12}H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und o-Phenylendiamin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* 379, 169 Anm.). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. — Hydrochlorid. Gelbe Blätter.

N.N-Diphenyl-o-phenylendiamin, 2-Amino-triphenylamin $C_{18}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$ [1]). *B.* Durch Kochen von 2-Amino-diphenylamin und Jodbenzol mit Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzol (WIELAND, *B.* 46, 3303). — Krystalle (aus Eisessig). F: 152,5°. Ziemlich leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. — Gibt mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

N.N.N'-Triphenyl-o-phenylendiamin, 2-Anilino-triphenylamin $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Tetraphenylhydrazin mit Toluol in einer Kohlensäure-Atmosphäre, neben anderen Produkten (WIELAND, *A.* 381, 206). — Amorph. F: ca. 85°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt ein krystallisiertes Hydrochlorid. Mit Brom erhält man das N.N'-Bis-bromphenylat des Phenazins (Syst. No. 3487).

Oxymethyl-[(2-amino-anilino)-methyl]-sulfon $C_8H_{12}O_3N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot OH$ [2]). *B.* Aus Bis-oxymethyl-sulfon („Diformaldehydsulfoxylsäure", Ergw. Bd. I, S. 303) durch Einw. von überschüssigem o-Phenylendiamin in Äther + Alkohol (BINZ, *B.* 50, 1284). — Krystallinischer Niederschlag. F: 116°. Ist beständig. — Reduziert Indigocarmin-Lösung.

N-[2-Nitro-benzal]-o-phenylendiamin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{NH}_{NH}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Phenylendiamin und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1924). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94° (korr.). — Verhalten beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., C. Durch Belichten der Lösung in Benzol bildet sich N-[2-Nitroso-benzoyl]-o-phenylendiamin.

Hydrindon-(1)-aldehyd-(2)-[2-amino-anil]-(2) bezw. 2-[2-Amino-anilinomethylen]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot CH{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH{:}C{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 2-Oxymethylen-hydrindon-(1) und o-Phenylendiamin in Alkohol (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* 101, 2548). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 186° dunkel und verkohlt bei 194°. Unlöslich in verd. Alkalien.

Diphenyltriketon-mono-[2-amino-anil] $C_{21}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrat bildet sich durch Einw. von o-Phenylendiamin auf Diphenyltriketon in Alkohol in der Kälte (GASTALDI, CHERCHI, *G.* 43 I, 301). — $C_{21}H_{16}O_2N_2 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in der Wärme in Benzol und Alkohol. Beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des 2-Phenyl-benzimidazols (Syst. No. 3487).

N.N'-Disalicylal-o-phenylendiamin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und o-Phenylendiamin in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* 101, 1955). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 166° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] GIBSON, JOHNSON, *Soc.* 1928, 1988.

[2]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BAZLEN, *B.* 60, 1474.

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-[2-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5Cl \cdot OH$. Gelbe Blättchen. F: 221° (WEIL, HEERDT, *B.* 55, 230).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-[2-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Br = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. Gelb. F: 225° (WEIL, HEERDT, *B.* 55, 229).

N-Phenyl-N'-acetyl-o-phenylendiamin, 2-Acetamino-diphenylamin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Umsetzung von 2-Amino-diphenylamin mit Acetanhydrid (WOLFF, *A.* 394, 65). Aus „Dibenzamil" (Ergw. Bd. XI/XII, S. 148) durch Erhitzen mit 1 Tl. Acetanhydrid (W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Wasser. — Liefert mit heißer alkoholischer Natronlauge oder kalter Salzsäure 2-Methyl-1-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3474).

N.N'-Diacetyl-o-phenylendiamin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 20)*. F: 185° bis 186° (WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. 46, 1791, 1800; *C.* 1915 II, 463). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., B.

N-Phenyl-N'-propionyl-o-phenylendiamin, 2-Propionylamino-diphenylamin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-diphenylamin und Propionsäureanhydrid in der Wärme (WOLFF, *A.* 399, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Liefert mit verd. Salzsäure 2-Äthyl-1-phenyl-benzimidazol.

N-Benzoyl-o-phenylendiamin $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 20)*. *B.* Bei der Reduktion von Benzoesäure-[2-nitro-anilid] mit Eisen und Essigsäure (WITT, *B.* 45, 2382). — Gibt mit Nitrosobenzol in Eisessig + Alkohol in der Kälte 2-Benzamino-azobenzol.

N-[2-Nitroso-benzoyl]-o-phenylendiamin $C_{13}H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO$. *B.* Bei Belichtung von N-[2-Nitro-benzal]-o-phenylendiamin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1925). — Gelbliches Pulver. Schmilzt nicht bis 210°.

N-Phenyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin, 2-Benzamino-diphenylamin $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 21)*. *B.* Aus 2-Amino-diphenylamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (WOLFF, *A.* 394, 67). Aus „Dibenzamil" (Ergw. Bd. XI/XII, S. 148) und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge in der Kälte (W., *A.* 394, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 1.2-Diphenyl-benzimidazol.

N-Phenyl-N-acetyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Methyl-1-phenyl-benzimidazol in verd. Natronlauge bei 50—60° (WOLFF, *A.* 399, 306). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Schwer löslich in Äther und Ligroin. Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch heiße alkoholische Natronlauge zu N-Phenyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin verseift.

N-Phenyl-N-propionyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2-Äthyl-1-phenyl-benzimidazol in verd. Natronlauge bei 50° (WOLFF, *A.* 399, 305). — Tafeln (aus Alkohol). F: 157°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge Propionsäure, N-Phenyl-N'-benzoyl-o-phenylendiamin und wenig Benzoesäure.

N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 21)*. *B.* Aus N-Formyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Kochen in Alkohol oder bei Einw. von Salzsäure oder Natronlauge (GERNGROSS, *B.* 46, 1924; vgl. a. WOLFF, *A.* 399, 302). Bei Einw. von verd. Natronlauge auf 2-Oxy-1.3-dibenzoyl-benzimidazolin (G., *B.* 46, 1920). — F: 306° (unkorr.) (G.).

N-Formyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin $C_{21}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Benzimidazol in Sodalösung oder verd. Natronlauge (GERNGROSS, *B.* 46, 1923; WOLFF, *A.* 399, 302). Aus 2-Oxy-1.3-dibenzoyl-benzimidazolin durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, Schütteln mit Wasser oder Erwärmen mit Methanol (G., *B.* 46, 1920). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 155—156° (W.), 157° (G.). Leicht löslich in Essigester, Aceton und heißem Benzol, schwer in siedendem Äther (G.). — Liefert beim Erhitzen auf 180—200° Kohlenoxyd, Benzoesäure, N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin und 1-Benzoyl-benzimidazol (G.; W.). Wird durch siedenden Alkohol, Salzsäure oder Natronlauge in Ameisensäure und N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin zerlegt (G.; W.).

N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin $C_{22}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol oder aus 1-Benzoyl-2-methyl-benzimidazol durch Einw. von Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (Wolff, *A.* **399**, 303). — Prismen (aus Benzol oder Alkohol). F: 154°. — Zerfällt durch Einw. von alkoh. Salzsäure oder Natronlauge in N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin, Essigsäure und wenig Benzoesäure.

N-Propionyl-N.N'-dibenzoyl-o-phenylendiamin $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-benzimidazol durch Einw. von Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (Wolff, *A.* **399**, 304). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 124°. — Wird durch Salzsäure oder Natronlauge zu N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin, Propionsäure und wenig Benzoesäure verseift.

[2-Amino-phenyl]-harnstoff $C_7H_9ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Kaliumcyanat auf ein Gemisch aus je 1 Mol o-Phenylendiamin und dessen Dihydrochlorid in Wasser (Pellizzari, *G.* **49** I, 20). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 175° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser. Geht bei längerem Erhitzen auf 150° in Benzimidazolon (Syst. No. 3567) über. — $C_7H_9ON_3 + HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird gegen 170—175° rot und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. — Pikrat $C_7H_9ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200—235°.

o-Phenylendiharnstoff $C_8H_{10}O_2N_4 = C_6H_4(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$ (*S. 23*). *B.* Aus dem Hydrochlorid des [2-Amino-phenyl]-harnstoffs und Kaliumcyanat in Wasser (Pellizzari, *G.* **49** I, 23). — F: 292°.

[2-Ureido-phenyl]-cyanamid, [2-Cyanamino-phenyl]-harnstoff $C_8H_8ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus [2-Amino-phenyl]-harnstoff und Bromcyan in Wasser (Pellizzari, *G.* **49** I, 23). — Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 110°. — Lagert sich bei der Einw. von Wasser in 2-Amino-benzimidazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3567) um.

N-[2-Methylamino-phenyl]-glycin $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol o-Phenylendiamin mit 2 Mol chloressigsaurem Natrium im Rohr auf 120—150° (Fränkel, Bruckner, *B.* **49**, 488). — Krystallinisch. Zeigt dieselbe Löslichkeit wie o-Phenylendiglycin (s. u.).

o-Phenylendiglycin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol o-Phenylendiamin mit 2 Mol chloressigsaurem Natrium im Rohr auf 100° (Fränkel, Bruckner, *B.* **49**, 488). — Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 150°. Schwer löslich in siedendem Wasser und heißem Eisessig. Leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und verd. Säuren. — Gibt mit Eisenchlorid oder Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung intensive Färbungen. Bei der Alkalischmelze bildet sich in geringer Menge ein blauer Farbstoff.

2.5-Bis-[2-amino-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-[2-amino-anilino]-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{24}H_{28}O_4N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:)_2C_6H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit o-Phenylendiamin in Alkohol + Eisessig, vorteilhaft unter Luftausschluß (Liebermann, *A.* **404**, 298; vgl. a. Kauffmann, *B.* **48**, 1268). — Nadeln (aus Xylol). F: 243° (L.). Sehr wenig löslich in Aceton und Äther, schwer in heißem Alkohol und Amylalkohol (L.).

Substitutionsprodukte des o-Phenylendiamins.

3.5-Dibrom-1.2-diamino-benzol, 3.5-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) $C_6H_6N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$ (*S. 28*). Zur Bildung durch Reduktion von 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin nach Jackson, Russe (*Am.* **35**, 150) vgl. Jackson, Beggs, *Am. Soc.* **38**, 686. — Liefert mit überschüssigem Acetanhydrid in der Kälte N^2-Acetyl-3.5-dibrom-phenylendiamin-(1.2) (s. u.) (J., B.).

N^2-Acetyl-3.5-dibrom-phenylendiamin-(1.2) $C_8H_8ON_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Acetanhydrid auf 3.5-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) in der Kälte (Jackson, Beggs, *Am. Soc.* **38**, 686). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

N.N'-Diacetyl-3.5-dibrom-phenylendiamin-(1.2) $C_{10}H_{10}O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (*S. 28*). Gibt mit Brom in siedendem Eisessig im Sonnenlicht N.N'-Diacetyl-3.4.5.6-tetrabrom-phenylendiamin-(1.2) (Jackson, Beggs, *Am. Soc.* **38**, 686).

N.N'-Diacetyl-3.4.5.6-tetrabrom-phenylendiamin-(1.2) $C_{10}H_8O_2N_2Br_4 = C_6Br_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-3.5-dibrom-phenylendiamin-(1.2) durch Einw. von Brom in siedendem Eisessig im Sonnenlicht (JACKSON, BEGGS, *Am. Soc.* **38**, 686). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Aceton, Eisessig und Benzol. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr 1-Acetyl-4.5.6.7-tetrabrom-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474).

3-Nitro-1.2-diamino-benzol, 3-Nitro-phenylendiamin-(1.2) $C_6H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-anilin durch Einw. von Schwefelammonium in Alkohol (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 163). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158° bis 159°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit salpetriger Säure 4-Nitro-benztriazol (Syst. No. 3803), mit Acetanhydrid 4-Nitro-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474).

N[2].N[2]-Dimethyl-3-nitro-phenylendiamin-(1.2) $C_8H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-2.6-dinitro-anilin durch Reduktion mit Schwefelammonium (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 166). — Dunkelrote zähe Masse.

N[2]-Phenyl-3-nitro-phenylendiamin-(1.2), 6-Nitro-2-amino-diphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-diphenylamin durch Reduktion mit Schwefelammonium (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 168). — Schwarzrote Krystalle (aus Alkohol). F: 101°.

Benzoylderivat des 3-Nitro-1.2-diamino-benzols $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-1.2-diamino-benzol und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 163). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

N[2].N[2]-Dimethyl-N[1]-benzoyl-3-nitro-phenylendiamin-(1.2) $C_{15}H_{15}O_3N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N[2].N[2]-Dimethyl-3-nitro-phenylendiamin-(1.2) und 1 Mol Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 166). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

N[1]-[3-Nitro-phenyl]-4-nitro-phenylendiamin-(1.2), 4.3'-Dinitro-2-amino-diphenylamin $C_{12}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.3'-Trinitro-diphenylamin in Alkohol + Aceton mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1681). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 207—208°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in der Wärme in Aceton, Eisessig und Pyridin, löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in verd. Salzsäure. Löst sich in siedender Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung mit roter Farbe. — Liefert mit salpetriger Säure 1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-benztriazol (Syst. No. 3803), mit heißem Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure 1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474).

N[1]-Phenyl-N[2]-pikryl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2), 5.2'.4'.6'-Tetranitro-2-anilino-diphenylamin $C_{18}H_{12}O_8N_6 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Pikrylchlorid und 4-Nitro-2-amino-diphenylamin in Alkohol (KEHRMANN, RIERA Y PUNTI, *B.* **44**, 2623). — Braungelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 174°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 1.3.7-Trinitro-10-phenyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3486).

N[1]-[3-Nitro-phenyl]-N[2]-acetyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2), 4.3'-Dinitro-2-acetamino-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 4.3'-Dinitro-2-amino-diphenylamin (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1682). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 205°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 1-[3-Nitro-phenyl]-5-nitro-2-methyl-benzimidazol über.

N.N'-Dicinnamoyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) $C_{24}H_{19}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) *(Hptw. Bd. XIII, S. 29)* und Cinnamoylchlorid in Pyridin und Benzol auf 120° (KYM, JURKOWSKI, *B.* **49**, 2685). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 250—251°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure und Eisessig 5-Nitro-2-styryl-benzimidazol (Syst. No. 3488). Beim Kochen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht 5-Amino-2-styryl-benzimidazol (Syst. No. 3720).

2. ***1.3-Diamino-benzol, Phenylendiamin-(1.3), m-Phenylendiamin*** $C_6H_8N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 33)*. *B.* Durch Reduktion von 1.3-Dinitro-benzol oder 3.3'-Diamino-azoxybenzol mit Eisen und 30%iger Salzsäure (POMERANZ, D. R. P. 269542; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 149). Zur Bildung durch Reduktion von 1.3-Dinitro-benzol

oder 3-Nitro-anilin mit Zinn und Salzsäure vgl. DRUCE, *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 89. Beim Leiten von dampfförmigem 1.3-Dinitro-benzol und Wasserstoff über Kupfer bei 270—310° (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439) oder von 3-Nitro-anilin und Wasserstoff über Kupfer bei 255—310° (B., C., *Am. Soc.* **41**, 439). Bei der katalytischen Hydrierung von 3-Nitro-anilin in Essigsäure + Salzsäure bei 55° in Gegenwart von wenig kolloidem Platin (SKITA, BERENDT, *B.* **52**, 1534).

Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 419. Thermische Analyse der binären Systeme mit 1.2-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 42° und 74 Gew.-% m-Phenylendiamin): KREMANN, STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 524, 561; mit 1.3-Dinitro-benzol (Bildung einer unbeständigen Additionsverbindung): KR., ST., *M.* **39**, 525, 564; mit 1.4-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 55° und 81 Gew.-% m-Phenylendiamin): KR., ST., *M.* **39**, 526, 568; mit 2.4-Dinitro-toluol (Eutektikum bei 35° und 45 Gew.-% m-Phenylendiamin): KR., ST., *M.* **39**, 523, 558; mit Trimethylcarbinol (Eutektikum bei 21° und 6,5 Gew.-% m-Phenylendiamin): KR., WLK, *M.* **40**, 211, 228; mit o-Nitro-phenol (Eutektikum bei 34° und 32 Gew.-% m-Phenylendiamin): KR., PETRITSCHEK, *M.* **38**, 416, 432. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, m- und p-Nitro-phenol, α- und β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und p-Nitroso-dimethylanilin s. bei den Additionsverbindungen (s. u.). — Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* **103**, 320. Capillarer Aufstieg wäßr. m-Phenylendiamin-Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 367. Absorptionsspektrum in Alkohol: WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1798; *C.* **1915** II, 463. Elektrische Doppelbrechung von Gemischen mit Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15.

Verhalten des Hydrochlorids im ultravioletten Licht bei Gegenwart von Nitroverbindungen oder Aldoximen: BAUDISCH, E. MAYER, *B.* **45**, 1774. Bei der gemeinsamen Oxydation von m-Phenylendiamin und p-Amino-phenol mit Luft in verd. Natronlauge erhält man 2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (s. bei 4'-Oxy-2.4-diamino-diphenylamin, Syst. No. 1850) (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3441). m-Phenylendiamin entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin-Lösung bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* **45**, 2386). — Über die physiologische Wirkung von m-Phenylendiamin vgl. G. JOACHIMOGLU, in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1093. — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 383; vgl. a. BAYER & Co., D. R. P. 235591; *C.* **1911** II, 173; *Frdl.* **10**, 867; BASF, D. R. P. 258653; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 392; AGFA, D. R. P. 293557; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 571. — Farbreaktion mit Goldsalzen: SIEMSSEN, *Ch. Z.* **36**, 934.

Salze und additionelle Verbindungen des m-Phenylendiamins.

$C_6H_8N_2 + 2HClO_4$. Krystalle. Explodiert auf Schlag oder beim Reiben (SPALLINO, *C.* **1917** II, 368; vgl. a. DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Aceton und Äther unter Zersetzung, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Chloroform. Ist lichtbeständig. — $C_6H_8N_2 + 2HBr + 2AuBr_3$. Rote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 398). — Aluminiumverbindung: BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123. — $C_6H_8N_2 + 2HCl + 2SnCl_2$. Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 128° (DRUCE, *Soc.* **113**, 716; *Chem. N.* **118**, 89). Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_6H_8N_2 + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 265° (DRUCE, *Soc.* **113**, 717; *Chem. N.* **118**, 90). Leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $C_6H_8N_2 + 2HBr + OsBr_4$. Tiefschwarze Prismen (GUTBIER, MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 329). — $C_6H_8N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote Nadeln. Schmilzt nicht bis 270° (GU., *B.* **43**, 3233).

Die folgenden Verbindungen wurden durch thermische Analyse nachgewiesen. Verbindung mit Phenol $2C_6H_8N_2 + 3C_6H_6O$. F: 53° (KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* **38**, 410, 419). Bildet Eutektika mit Phenol bei 24° und 15 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 41° und 77% m-Phenylendiamin. — Verbindungen mit m-Nitro-phenol $C_6H_8N_2 + C_6H_5O_3N$. F: 80° (KR., P., *M.* **38**, 417, 432). — $C_6H_8N_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 75° (KR., P., *M.* **38**, 417, 432). — Verbindung mit p-Nitro-phenol $C_6H_8N_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 120° (KR., P., *M.* **38**, 413, 426). Bildet Eutektika mit p-Nitro-phenol bei 102° und 9 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 52° und 80 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit α-Naphthol $C_6H_8N_2 + C_{10}H_8O$. F: 35° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 507, 531). Bildet Eutektika mit α-Naphthol bei 32° und 31 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 31° und 69 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit β-Naphthol $C_6H_8N_2 + 2C_{10}H_8O$. F: 114° (KR., ST., *M.* **39**, 508, 532). Bildet Eutektika mit β-Naphthol bei 103° und 11 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 59° und 97 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit Brenzcatechin $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 65° (KR., ST., *M.* **39**, 518, 547). Bildet Eutektika mit Brenzcatechin bei 56°, mit m-Phenylendiamin bei 41° und 83 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit Resorcin $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 79° (KR., ST., *M.* **39**, 519,

548). Bildet Eutektika mit Resorcin bei 53° und 28 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 33° und 80% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit Hydrochinon $C_6H_8N_2+C_6H_6O_2$. F: 127° (KR., ST., *M.* **39**, 520, 549). Bildet Eutektika mit Hydrochinon bei 120° und 42 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 60° und 94 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit Pyrogallol $C_6H_8N_2+C_6H_6O_3$. F: 79° (KR., ZECHNER, *M.* **39**, 783, 797). Bildet Eutektika mit Pyrogallol bei 75° und 33 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 31° und 78,5 Gew.-% m-Phenylendiamin. — Verbindung mit p-Nitroso-dimethylanilin $C_6H_8N_2+2C_8H_{10}ON_2$. F: 97° (KR., WLK, *M.* **40**, 60, 69). Bildet Eutektika mit p-Nitroso-dimethylanilin bei 74° und 11 Gew.-% m-Phenylendiamin, mit m-Phenylendiamin bei 48° und 84 Gew.-% m-Phenylendiamin.

Umwandlungsprodukt von ungewisser Konstitution aus m-Phenylendiamin.

Phenylenbraun, Vesuvin, Bismarckbraun, Manchesterbraun *(S. 39)*. Bei 20—25° lösen 100 g Wasser ca. 9 g, 100 g Pyridin ca. 11 g und 100 g 50%iges wäßr. Pyridin ca. 30 g Bismarckbraun (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1402). Adsorption an Krystallen: MARC, *Ph. Ch.* **75**, 718; **81**, 652; an Ton: ROHLAND, *Z. anorg. Ch.* **80**, 174; **89**, 164; vgl. R., *C.* **1915** II, 867; an Tier- oder Blutkohle und lebende Hefe: R., HEYDER, *C.* **1916** I, 765. Geschwindigkeit der Diffusion in Wasser: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 453. Zur Oberflächenspannung wäßr. Lösungen vgl. TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119; HÖBER, *Bio. Z.* **67**, 422. Reaktion mit Diformaldehydsulfoxylsäure in wäßr. Lösung: BINZ, *B.* **50**, 1277. — Physiologische Wirkung: TSCHERNORUTZKY, *Bio. Z.* **46**, 119; HÖBER, *Bio. Z.* **67**, 422.

Funktionelle Derivate des m-Phenylendiamins.

N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin, m-Amino-dimethylanilin $C_8H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 40)*. Kp: 267° (MOORE, *Am. Soc.* **32**, 385). — Gibt mit 1 Mol Benzaldehyd N.N-Dimethyl-N'-benzal-m-phenylendiamin(?); analog reagieren andere aromatische Aldehyde (M., *Am. Soc.* **32**, 386). Überführung in Acridinfarbstoffe durch Verschmelzen mit Formylderivaten von m-Diaminen: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ *(S. 40)*. — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{10}H_{16}N_2+C_6H_4O_4N_2$. Granatrote Krystalle. F: 58° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444).

N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin-hydroxymethylat, Trimethyl-[3-amino-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Chlorid $C_9H_{15}N_2\cdot Cl$ *(S. 40)*. Über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. BAYER & Co., D. R. P. 265314; *C.* **1913** II, 1531; *Frdl.* **11**, 408.

N.N-Diäthyl-m-phenylendiamin, m-Amino-diäthylanilin $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 41)*. *B.* Zur Bildung bei der Reduktion von N.N-Diäthyl-3-nitro-anilin vgl. MOORE, *Am. Soc.* **32**, 387. — Kp: 277°. — Färbt sich an der Luft braun. Gibt mit aromatischen Aldehyden amorphe Kondensationsprodukte. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 152° (M.).

N-β-Naphthyl-m-phenylendiamin $C_{16}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 43)*. *B.* Neben viel N.N'-Di-β-naphthyl-m-phenylendiamin beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 3 Mol β-Naphthol und wenig Jod auf 210—280° im Kohlensäure-Strom (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 27).

N.N'-Di-β-naphthyl-m-phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH\cdot C_{10}H_7)_2$ *(S. 43)*. *B.* Durch Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 3 Mol β-Naphthol und wenig Jod auf 210—280° im Kohlendioxyd-Strom (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 27). — F: 192°.

N.N-Dimethyl-N'-benzal-m-phenylendiamin-(?) $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und Benzaldehyd (MOORE, *Am. Soc.* **32**, 385). — Hellgelb. Amorph. Löslich in 95%igem Alkohol; unlöslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten in Benzol und Diphenylamin: M.

N.N'-Bis-[2-nitro-benzal]-m-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4(N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus m-Phenylendiamin und o-Nitro-benzaldehyd (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1925). — Citronengelbe Nadeln (aus Aceton). F: 141,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Verhalten beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., C. Die Lösung in Benzol liefert nach wochenlanger Belichtung Spuren von N.N'-Bis-[2-nitroso-benzoyl]-m-phenylendiamin(?) (S., C.).

N.N-Dimethyl-N'-cinnamal-m-phenylendiamin (?) $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Aus N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und Zimtaldehyd (MOORE, *Am. Soc.* **32**, 386). — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol.

N N' - Di - [d - campheryliden - (3)] - m - phenylendiamin $C_{26}H_{32}O_2N_2$ = $C_8H_{14}<^{C:N\cdot C_6H_4\cdot N:C}_{CO} \quad _{OC}>C_8H_{14}$. *B.* Durch Erwärmen von [d-Campher]-chinon und m-Phenylendiaminhydrochlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* **115**, 575). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Äther und Pyridin, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{30,5}$: +634° (in Methanol; c = 0,1); $[\alpha]_D^{28}$: +671° (in Chloroform; c = 0,04).

N.N'-Disalicylal-m-phenylendiamin $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus m-Phenylendiamin und Salicylaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1956). — Tafeln (aus Alkohol); Nadeln (aus Petroläther). F: 109—110° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verhalten beim Belichten: SE., SH., CL.

N.N - Dimethyl - N' - anisal - m - phenylendiamin (?) $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$(?). *B.* Aus N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und Anisaldehyd (MOORE, *Am. Soc.* **32**, 386). — Amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol.

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-[3-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Cl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Gelbrote Blättchen. F: 250° (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 230).

4 - Brom - 1 - oxy - naphthaldehyd-(2)-[3-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Br = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Rotgelb. F: 201° (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 229).

N-Formyl-m-phenylendiamin $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 45)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 254277; *C.* **1913 I**, 85; *Frdl.* **11**, 413; eines Acridinfarbstoffes: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916 II**, 246; *Frdl.* **13**, 369.

N.N'-Diformyl-m-phenylendiamin $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CHO)_2$ *(S. 45)*. Überführung in einen Acridinfarbstoff durch Verschmelzen mit dem Hydrochlorid des 4-Amino-2-äthylamino-toluols: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916 II**, 246; *Frdl.* **13**, 369.

N - Acetyl - m - phenylendiamin, 3 - Amino - acetanilid, $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 45)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-acetanilid mit Eisenstaub und siedender verdünnter Essigsäure (LAWSON bei MILLS, *Soc.* **67**, 927). — Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 86,5—87,5° (korr.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1448), 87—89° (MILLS, *Soc.* **67**, 928). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Benzol (J., H.). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$ (J., H.). Tafeln (aus 95%igem Alkohol). Schmilzt von 248—251° an; färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel und wird bei ca. 280° völlig flüssig. Leicht löslich in Methanol. — Salz der p-Toluolsulfinsäure $C_8H_{10}ON_2 + C_7H_8O_2S$. F: 140° (HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **81**, 322). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_8H_{10}ON_2 + C_7H_8O_3S$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol p-Toluolsulfinsäure auf 1 Mol N-Acetyl-m-phenylendiamin in Äther (HEIDU.). Nadeln (aus Alkohol). F: 241°.

N.N - Dimethyl - N'- chloracetyl-m-phenylendiamin $C_{10}H_{13}ON_2Cl = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)[N(CH_3)_2]$. *B.* Aus m-Amino-dimethylanilin und Chloracetylchlorid in Benzol in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 113). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 101,5—102,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N.N'-Diacetyl-m-phenylendiamin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 46)*. *B.* Beim Kochen von m-Phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid (WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1791; *C.* **1915 II**, 463). — F: 191°. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Natriumäthylat-Lösung: W., B., Ж. **46**, 1799.

N - Acetyl - N'-chloracetyl-m-phenylendiamin $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Acetyl-m-phenylendiamin-hydrochlorid und Chloracetylchlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1448). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 212—214° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform. — Beim Kochen mit Natronlauge wird Chlor abgespalten.

N.N'- Bis - [2-nitroso-benzoyl]-m-phenylendiamin (?) $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO)_2$(?). *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei wochenlangem Belichten einer Lösung von Bis-[2-nitro-benzal]-m-phenylendiamin in Benzol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1925). — Schmilzt nicht bis 200°.

[3-Amino-phenyl]-oxamidsäure, 3-Amino-oxanilsäure $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 47)*. *B.* Man erhitzt m-Phenylendiamin mit 2 Mol Oxalsäure-Dihydrat ohne Lösungsmittel auf 115—140° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1451). — Nadeln

mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserfreie Verbindung färbt sich bei raschem Erhitzen auf 240° gelb und schmilzt bei 245° unter Zersetzung.

[3-Amino-phenyl]-oxamid $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von [3-Nitro-phenyl]-oxamid mit Ferrosulfat und konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1452). — Plättchen (aus Wasser) oder Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 191—191,5° (korr.); löslich in Aceton und heißem Wasser, schwer löslich in heißem Chloroform, fast unlöslich in Benzol.

[3-Chloracetamino-phenyl]-oxamid $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Amino-phenyl]-oxamid und Chloracetylchlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1452). — Rotstichige Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 270° dunkel und zersetzt sich langsam bei 281°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser, sehr wenig in organischen Lösungsmitteln.

Malonsäure-bis-[3-amino-anilid], N.N'-Bis-[3-amino-phenyl]-malonamid $C_{15}H_{16}O_2N_4 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO)_2CH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Malonsäure-bis-[3-nitro-anilid] mit Ferrosulfat und konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1454). — Gelbliche Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 180,5° (korr.). Löslich in Aceton, siedendem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braune Färbung.

[d-Camphersäure]-α-[3-amino-anilid], N-[3-Amino-phenyl]-α-campheramidsäure $C_{16}H_{22}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot HC\langle{CH_2-CH_2 \atop C(CH_3)_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H}$. *B.* Bei der Reduktion von [d-Camphersäure]-α-[3-nitro-anilid] mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (WOOTTON, *Soc.* **97**, 414). — Nadeln. F: 196—197°. $[\alpha]_D$: +39,9° (in Aceton; c = 2). — Gibt ein in Nadeln krystallisierendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 220—221°.

α.β.β-Trichlor-butyliden-bis-[(3-amino-phenyl)-α-campheramidsäure] $C_{36}H_{47}O_6N_4Cl_3 = CH_3\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_8H_{14}\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Butyrchloral auf 2 Mol des Natriumsalzes der N-[3-Amino-phenyl]-α-campheramidsäure in Wasser (WOOTTON, *Soc.* **97**, 410). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—130° (Zers.). $[\alpha]_D$: +27,4° (in Aceton; c = 2,5).

[3-Amino-phenyl]-harnstoff $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 48)*. Nadeln (aus Wasser). F: 128—130° (korr.) (Zers.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1449). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform. — $C_7H_9ON_3 + HCl$. Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol + wenig Salzsäure). Erweicht bei 220—230°, schmilzt allmählich und zersetzt sich oberhalb 275°.

N.N'-Bis-[3-amino-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{14}ON_4 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$ *(S. 48)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216685, 251348, 268188; *C.* **1910** I, 215; **1912** II, 1320; **1914** I, 315; *Frdl.* **9**, 374; **11**, 414, 425; AGFA, D. R. P. 231109, 232790, 260999, 264939; *C.* **1911** I, 697, 1092; **1913** II, 196, 1440; *Frdl.* **10**, 871, 872; **11**, 410, 411; s. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 335.

[3-Acetamino-phenyl]-harnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 49)*. *B.* Zur Bildung aus N-Acetyl-m-phenylendiamin-hydrochlorid und Kaliumcyanat nach SCHIFF, OSTROGOVICH (*A.* **293**, 383) vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1449. — Platten (aus 95%igem Alkohol). F: 204—205,5° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Eisessig.

[3-Chloracetamino-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Amino-phenyl]-harnstoff-hydrochlorid und Chloracetylchlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1450). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. — Spaltet beim Kochen mit verd. Natronlauge Chlor ab.

[3-Ureido-phenyl]-oxamid $C_9H_{10}O_3N_4 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Amino-phenyl]-oxamid und Kaliumcyanat in verd. Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1453). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 260°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[3-Chloracetylureido-phenyl]-oxamid $C_{11}H_{11}O_4N_4Cl = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [3-Ureido-phenyl]-oxamid und Chloracetylchlorid in geschmolzener Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1453). — Platten oder Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 233—234° nach Dunkelfärbung. — Spaltet mit siedender verdünnter Natronlauge Chlor ab.

m-Phenylen-bis-diguanid $C_{10}H_{16}N_{10} = C_6H_4[NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Kochen von m-Phenylendiamin-hydrochlorid mit Dicyandiamid in wäßr.

(COHN, *J. pr.* [2] **84**, 495). — Krystallpulver (aus wäßr. Aceton). F: 168—169° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Äther. — Schmeckt bitter. — **Pikrat.** F: 208—210°. Leicht löslich in siedendem Alkohol.

N-[3-Amino-phenyl]-glycin $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 50)*. *B.* Bei der Reduktion von N-[3-Nitro-phenyl]-glycin (*Hptw. Bd. XII, S. 709*) mit Ferrosulfat in konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1450). — Hellbraune Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 193—194° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Ist in wäßr. Lösung leicht oxydierbar. Gibt mit Eisenchlorid ein tiefbraune Färbung.

N-[3-Amino-phenyl]-glycinmethylester $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von [3-Amino-phenyl]-glycin (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1450). — Öl. Das Dihydrochlorid gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine braune Färbung. — $C_9H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Spieße (aus Methanol + Äther). Zersetzt sich bei 196—197°. Löslich in Methanol und Alkohol.

N-[3-Amino-phenyl]-glycinamid $C_8H_{11}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des Methylesters (s. o.) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1451). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145,5—146,5° (korr.). Leicht löslich in Methanol, löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol.

m-Phenylendiglycin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NH\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$ *(S. 51)*. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin mit 2 Mol Chloressigsäure und 2 Mol Natronlauge im Rohr auf 100° oder weniger gut aus m-Phenylendiamin und Chloressigsäure in überschüssiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur (FRÄNKEL, BRUCKNER, *B.* **49**, 487). — Amorphes, rotes Pulver. F: 150°. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ein rotes **Anhydrid** $C_{10}H_{10}O_3N_2$ über. — $Na_2C_{10}H_{10}O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 117°.

N-Salicoyl-m-phenylendiamin, $C_{13}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 51)*. Hellgelbes Pulver (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 288839; *C.* **1916** I, 84; *Frdl.* **12**, 322). — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: Ch. F. G.-E.

Terephthalaldehydsäure-[3-amino-anil] $C_{14}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und m-Phenylendiamin in Alkohol (SIMONIS, *B.* **45**, 1590). — Kanariengelb. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

N-[4-Oxy-3-carboxy-benzolsulfonyl]-m-phenylendiamin, Salicylsäure-[sulfonsäure-(3-amino-anilid)]-(5) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von Salicylsäure-[sulfonsäure-(3-nitro-anilid)]-(5) mit Eisen und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — F: 237—238° (Zers.).

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-m-phenylendiamin $C_{14}H_{16}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-nitro-anilid] mit Eisen und siedender verdünnter Salzsäure; Reinigung über das Hydrochlorid (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 145). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116°. Wird an der Luft dunkel. — $C_{14}H_{16}O_2N_2S + HCl$. Krystalle.

Substitutionsprodukte des m-Phenylendiamins.

2-Chlor-1.3-diamino-benzol, 2-Chlor-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_7N_2Cl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol mit Zinnchlorür-Lösung (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 161). — Fast farblose Krystalle. F: 85—86°.

N.N'-Dibenzoyl-2-chlor-phenylendiamin-(1.3) $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_3Cl(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-1.3-diamino-benzol und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 162). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°.

4-Chlor-1-amino-3-dimethylamino-benzol, N³.N³-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.3) $C_8H_{11}N_2Cl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man nitriert N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin in konz. Schwefelsäure und reduziert die erhaltene Nitroverbindung (AGFA, D. R. P. 303409; *C.* **1918** I, 495; *Frdl.* **13**, 478). — Blättchen. F: 80°. Leicht löslich in Alkohol. — Verwendung zum Entwickeln von Farbstoffen auf der Faser: AGFA.

4-Chlor-3-amino-1-äthylamino-benzol, N¹-Äthyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.3) $C_8H_{11}N_2Cl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrierung von N-Äthyl-4-chlor-acetanilid in konz. Schwefelsäure, darauffolgende Abspaltung der Acetylgruppe und Reduktion des

erhaltenen N-Äthyl-4-chlor-3-nitro-anilins (AGFA, D. R. P. 303409; *C.* **1918** I, 495; *Frdl.* **13**, 478). — Krystalle. F: 53°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol. — Verwendung zum Entwickeln von Farbstoffen auf der Faser: AGFA.

N³-Formyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.3) $C_7H_7ON_2Cl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CHO$. Verwendung zur Herstellung eines Acridinfarbstoffes: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 369.

5-Brom-1.3-diamino-benzol, 5-Brom-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_7N_2Br = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$ *(S. 55)*. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol mit Zink oder Eisen und Essigsäure in der Wärme oder mit Eisen und Schwefelwasserstoff (JACKSON, BIGELOW, *Am.* **46**, 568). — F: 92°.

5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-diamino-benzol, 5-Brom-2.4.6-trijod-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_4N_2BrI_3 = H_2N\cdot C_6BrI_3\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol mit Eisenhydroxyd in verd. Alkohol (JACKSON, BIGELOW, *Am.* **46**, 570). — Graue Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 187°. Löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — $C_6H_4N_2BrI_3 + HCl$. Spaltet beim Erhitzen auf 100° Chlorwasserstoff quantitativ ab.

4-Nitro-1.3-diamino-benzol, 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 57)*. *B.* Bei 10-stdg. Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2-Chlor-1.4-dinitro-benzol bei 100°, neben anderen Produkten (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] **23** I, 284). — Orangerote Nadeln. F: 161°. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 226002; *C.* **1910** II, 1106; *Frdl.* 10, 848; BAYER & Co., D. R. P. 243124; *C.* **1912** I, 622; *Frdl.* 10, 868. Verwendung zum Färben von Pelzen, Federn usw.: AGFA, D. R. P. 262692; *C.* **1913** II, 630; *Frdl.* **11**, 740.

5-Nitro-1.3-diamino-benzol, 5-Nitro-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 58)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **43**, 1669.

4-Chlor-x-nitro-1.3-diamino-benzol, 4-Chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_6O_2N_3Cl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen der Diacetylverbindung (s. u.) mit Salzsäure (AGFA, D. R. P. 255858; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* 11, 739). — Krystalle (aus Wasser). F: 170°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Verwendung zum Färben von Pelzen, Fellen usw.: AGFA.

N.N'-Diacetyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{10}H_{10}O_4N_3Cl = C_6H_2Cl(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von N.N'-Diacetyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.3) mit Salpeterschwefelsäure (AGFA, D. R. P. 255858; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* 11, 739). — F: 234—235°.

2.4.2'.4'.6'-Pentanitro-3-dimethylamino-diphenylamin (?) $C_{14}H_{11}O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf 2.4.6.2'(?).3'.4'-Hexanitro-diphenylamin in Methanol (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 362). — Braungelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 249° (korr.).

4.6-Dinitro-1.3-diamino-benzol, 4.6-Dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_6H_6O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2$ *(S. 59)*. *B.* Aus 4.6-Difluor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Ammoniak (SWARTS, *R.* **35**, 160). Durch Erwärmen von N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridinium-chlorid (Syst. No. 3051) mit Anilin auf dem Wasserbad (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 208). — F: 300° (Z., W.), 296° (S.).

N.N.N'.N'-Tetramethyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{10}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_2[N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Dichlor-1.3-dinitro-benzol mit Dimethylamin in Alkohol, neben N.N-Dimethyl-5-chlor-2.4-dinitro-anilin (BORSCHE, *B.* **50**, 1352). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 191°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

N.N-Dimethyl-N'.N'-diäthyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{12}H_{18}O_4N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-2.4.5-trinitro-anilin und Dimethylamin oder aus N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin und Diäthylamin (VAN ROMBURGH, *C.* **1910** I, 1242). — F: 83°.

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-4.6-dinitro-phenylendiamin-(1.3), 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_4N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-2.4.5-trinitro-anilin mit Anilin und Alkohol im Einschlußrohr auf 110—120° (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 365). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 143° (korr.). — Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-3-methylnitramino-diphenylamin (S. 18).

Glutacondialdehyd - mono - [4.6 - dinitro - 3 - amino - anil] $C_{11}H_{10}O_5N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CHO$ oder $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CHO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Einw. von 2n-Natronlauge auf N-[4.6-Dinitro-3-amino-phenyl]-pyridiniumchlorid (Syst. No. 3051) (ZINCKE, WEISSPFENNING, *J. pr.* [2] **85**, 209). — Rotes krystallinisches Pulver. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol und Aceton. Löslich in konz. Salzsäure. Löslich in wäßrig-alkoholischer Kalilauge mit rotvioletter Farbe.

2.4.6 - Trinitro - 1.3 - diamino - benzol, 2.4.6 - Trinitro - phenylendiamin - (1.3) $C_6H_5O_6N_5$ = $H_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH_2$ *(S. 60)*. *B.* Bei mehrtägiger Einw. einer konzentrierten wäßrigen Ammoniak-Lösung auf N-Nitro-N.N'.N'-trimethyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) oder auf N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) (VAN DUIN, *R.* **38**, 91, 95). Aus N-Nitro-N-methyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 372) bei längerer Einw. einer fast gesättigten Ammoniak-Lösung (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 297). — Krystalle (aus Eisessig). F: 301° (korr.) (Zers.) (VAN D.).

2.4.6-Trinitro-1.3-bis-äthylamino-benzol, N.N'-Diäthyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) $C_{10}H_{13}O_6N_5$ = $C_6H(NO_2)_3(NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-Nitro-N-äthyl-2.3.4.6-tetranitro-anilin mit Äthylamin auf 50—60° im Rohr (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 300). — F: 142°.

N-Phenyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), 2.4.6-Trinitro-3-amino-diphenylamin $C_{12}H_9O_6N_5$ = $H_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 61)*. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6-Tetranitro-anilin oder von N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) mit Anilin in Benzol (VAN DUIN, *R.* **38**, 94). — Rote Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 191° (korr.).

N - [3 - Nitro - phenyl] - 2.4.6 - trinitro - phenylendiamin-(1.3), 2.4.6.3'-Tetranitro-3-amino-diphenylamin $C_{12}H_8O_8N_6$ = $H_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3.4.6-Tetranitro-anilin mit 3-Nitro-anilin in Benzol oder beim Schmelzen von N-Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) mit 3-Nitro-anilin bei 110—120° (VAN DUIN, *R.* **38**, 95). — Krystalle (aus Eisessig). F: 272° (korr.) (Zers.).

2.4.6 - Trinitro-1.3 - dianilino - benzol, N.N' - Diphenyl - 2.4.6 - trinitro - phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{13}O_6N_5$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Anilin mit N-Nitro-N.N'.N'-trimethyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) in Alkohol, mit N-Nitro-N-methyl-N'-phenyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) in Benzol oder mit 2.4.6-Trinitro-1.3-bis-methylnitramino-benzol in Benzol (VAN DUIN, *R.* **38**, 93). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 217° (korr.).

N - Nitro-N-methyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), Methyl-[2.4.6-trinitro-3-amino-phenyl]-nitramin $C_7H_6O_8N_6$ = $H_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Ammoniak (D: 0,890—0,903) auf Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin in der Wärme (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 297; vgl. a. VAN DUIN, *R.* **38**, 90). — F: 181,5° (v. R., SCH.). — Liefert beim Kochen mit Anilin N-Phenyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) (v. D., *R.* **38**, 94). Beim Verschmelzen mit 3-Nitro-anilin entsteht N-[3-Nitro-phenyl]-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3) (v. D.).

N - Nitro - N.N'.N' - trimethyl - 2.4.6 - trinitro - phenylendiamin - (1.3), Methyl-[2.4.6 - trinitro - 3 - dimethylamino - phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_8N_6$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin-Lösung auf Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913] 297; vgl. a. VAN DUIN, *R.* **38**, 90). — F: 187° (v. R., SCH.). — Gibt bei mehrtägiger Einw. von konz. Ammoniak 2.4.6 - Trinitro - phenylendiamin - (1.3) (v. D., *R.* **38**, 95). Liefert bei 22-stdg. Kochen mit Anilin in Alkohol 2.4.6-Trinitro-1.3-dianilino-benzol (v. D.).

N - Nitro - N - methyl - N' - äthyl - 2.4.6 - trinitro - phenylendiamin - (1.3), Methyl-[2.4.6 - trinitro - 3 - äthylamino - phenyl] - nitramin $C_9H_{10}O_8N_6$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von wäßr. Äthylamin-Lösung auf Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 297). — F: 131°.

N - Nitro - N - methyl - N' - phenyl - 2.4.6 - trinitro - phenylendiamin - (1.3), Methyl-[2.4.6 - trinitro - 3 - anilino - phenyl] - nitramin, 2.4.6 - Trinitro - 3 - methylnitramino-diphenylamin $C_{13}H_{10}O_8N_6$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin in Benzol (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* **22** [1913], 298; vgl. a. VAN DUIN, *R.* **38**, 90). — Gelb. F: 183° (v. R., SCH.). Leicht löslich in siedendem Aceton, schwer in Alkohol (v. D.). — Mit Salpetersäure (D: 1,49) bei gewöhnlicher Temperatur erhält man 2.4.6.2'-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin (v. D., VAN LENNEP, *R.* **38**, 366). Gibt bei mehrtägiger Einw. von gesättigtem

wäßr. Ammoniak 2.4.6-Trinitro-phenylendiamin-(1.3) (v. D.). Liefert mit Anilin in siedendem Benzol 2.4.6-Trinitro-1.3-dianilino-benzol (v. D.).

N-Nitro-N-methyl-N'-[2-nitro-phenyl]-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), 2.4.6.2'-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin $C_{13}H_9O_{10}N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,49) auf 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-diphenylamin bei gewöhnlicher Temperatur (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 366). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 200° (korr., Zers.). — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte entsteht 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-3-methylnitramino-diphenylamin.

N-Nitro-N-methyl-N'-[4-nitro-phenyl]-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), 2.4.6.4'-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin $C_{13}H_9O_{10}N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-anilin auf Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin in siedendem Benzol (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 367). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 200°. — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte entsteht 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-3-methylnitramino-diphenylamin.

N-Nitro-N-methyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-3-methylnitramino-diphenylamin $C_{13}H_8O_{12}N_8 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-diphenylamin mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* **38**, 365). Beim Nitrieren von 2.4.6.2'- oder 2.4.6.4'-Tetranitro-3-methylnitramino-diphenylamin mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte (VAN D., VAN L., *R.* **38**, 366). — F: 224—225° (korr.).

N.N'-Dinitro-N.N'-dimethyl-2.4.6-trinitro-phenylendiamin-(1.3), [2.4.6-Trinitro-phenylen-(1.3)]-bis-methylnitramin, 2.4.6-Trinitro-1.3-bis-methylnitramino-benzol $C_8H_7O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H[N(NO_2) \cdot CH_3]_2$ *(S. 61)*. Bei der Einw. von Ammoniak in Wasser, Alkohol oder Methanol erhält man braune Krystalle (aus Salicylsäuremethylester), die bis 300° nicht schmelzen und mit Natronlauge eine in Wasser leicht lösliche, beim Erhitzen auf 160—170° explodierende Verbindung liefern; außerdem erhält man mit kaltem methylalkoholischem Ammoniak Krystalle vom Schmelzpunkt 195—196° (korr.), mit kaltem alkoholischem Ammoniak eine hellgelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 144° (korr.) (VAN DUIN, *R.* **38**, 97). Liefert beim Kochen mit Anilin in Benzol 2.4.6-Trinitro-1.3-dianilino-benzol (v. D., *R.* **38**, 96).

3. *1.4-Diamino-benzol, Phenylendiamin-(1.4), p-Phenylendiamin* $C_6H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 61)*.

Bildung und Darstellung.

B. Beim Überleiten von p-Nitranilin-Dampf mit überschüssigem Wasserstoff über auf Bimsstein verteiltes Kupfer bei 200—300° (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* **41**, 439). — *Darst.* Zur Darstellung aus 4-Amino-azobenzol oder aus p-Nitranilin durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure vgl. POMERANZ, D. R. P. 269542; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 149.

Physikalische Eigenschaften.

Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und von p-Phenylendiamin in Lösung: PURVIS, *Soc.* **105**, 598; ultraviolettes Absorptionsspektrum einer wäßrigen, Natriumsulfit enthaltenden Lösung: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2026, 2052; *C.* **1914** I, 1937. Thermische Analyse der binären Gemische mit 1.3-Dinitro-benzol (Eutektikum bei 74° und 78 Gew.-% 1.3-Dinitro-benzol): KREMANN, STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 526, 565; mit 1.4-Dinitro-benzol: KR., STR., *M.* **39**, 527, 569; mit 2.4-Dinitro-toluol (Eutektikum bei 49° und 72 Gew.-% 2.4-Dinitro-toluol): KR., STR., *M.* **39**, 523, 559; mit 2-Nitro-phenol (Eutektikum bei 43° und 4,5 Gew.-% p-Phenylendiamin): KR., PETRITSCHEK, *M.* **38**, 415, 432. Thermische Analyse der binären Systeme mit Phenol, 3-Nitro-phenol, 4-Nitro-phenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol und p-Nitroso-dimethylanilin siehe bei additionellen Verbindungen (S. 20). Capillarer Aufstieg von wäßr. p-Phenylendiamin-Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 368. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* **17**, 15. Zerstäubungs-Elektrizität von p-Phenylendiamin enthaltenden Gemischen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] **51**, 544.

Chemisches Verhalten.

Zur Überführung von p-Phenylendiamin in Chinon-bis-[2.5-diamino-anil] („BANDROWSKIsche Base") durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in wäßr. Lösung oder mit Kaliumferricyanid in verd. Ammoniak vgl. HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 594. Bei Einw. von Kaliumferricyanid auf p-Phenylendiamin in Wasser entsteht ein tiefblaues, in Wasser,

Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlösliches Produkt; Reaktion mit Ferrocyanwasserstoffsäure führt zu einem farblosen Produkt (KOTSCHUBEJ, Ж. 46, 1052; C. 1915 I, 985). Einw. von Chlorsäure: DATTA, CHOUDHURI, Am. Soc. 38, 1081. p-Phenylendiamin liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig + absol. Alkohol eine additionelle Verbindung mit p-Chinon-bis-imoniumbromid (S. 20) (PICCARD, A. 381, 363; vgl. a. JACKSON, CALHANE, B. 35, 2496; Am. 31, 217; RICHTER, B. 44, 3468). Spaltet beim Erhitzen mit etwas Jod auf 220° Ammoniak ab (KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 89, 28). Bei Einw. von überschüssigem Jod in Benzol entsteht eine additionelle Verbindung aus p-Phenylendiamin, p-Chinon-bis-imoniumjodid und Jod (S. 20) (R.). Leitet man nitrose Gase in eine Lösung von p-Phenylendiamin und Salpetersäure in verd. Alkohol, so erhält man eine additionelle Verbindung aus p-Phenylendiamin und p-Chinon-bis-imoniumnitrat (S. 20) (P.).

{Beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure .... (SKRAUP, VORTMANN, M. 4, 570}; vgl. dazu auch DRUCE, Chem. N. 119, 272). Bei Einw. von β.γ-Diacetyl-butan in Alkohol auf dem Wasserbad entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{18}N_2$ (s. bei β.γ-Diacetyl-butan, Ergw. Bd. I, S. 409) (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 21 I, 552; B. 45, 1545). p-Phenylendiamin liefert mit 1 Mol Oxanilsäureäthylester im Kohlensäure-Strom bei 150—155° 4-Amino-oxanilid sowie eine Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$ (S. 21); mit 2 Mol Oxanilsäureäthylester entsteht fast ausschließlich die Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$ (H. SUIDA, M. 32, 210). Einw. von Fumarsäure: WARREN, GROSE, Am. Soc. 34, 1606. Reaktion mit Kohlendioxyd: SULZE, C. 1911 I, 550. Beim Erhitzen von p-Phenylendiamin-hydrochlorid mit Anilin, Kaliumchlorat und Magnesiumchlorid in Wasser auf 120° entstehen Indulinfarbstoffe (HOFMANN, QUOOS, SCHNEIDER, B. 47, 1994). Das durch Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin-hydrochlorid und Anilinhydrochlorid mit Dichromat erhaltene Reaktionsprodukt (Indamin) liefert bei Einw. von $NaHSO_3$ eine Verbindung $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$ (S. 21) (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, B. 44, 3176). Über Farbstoffbildung bei der Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin und Dimethylanilin durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Peroxydase vgl. HERZOG, POLOTZKY, H. 73, 249. Beim Oxydieren eines Gemisches von p-Phenylendiamin-hydrochlorid und o-Toluidin-hydrochlorid mit Dichromat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{15}O_6N_3S_2$ (S. 21) (W., D., L.). p-Phenylendiamin liefert beim Erhitzen mit α-Naphthylamin und Jod auf 260° N.N'-Di-α-naphthyl-p-phenylendiamin (KNOEVENAGEL, J. pr. [2] 89, 28). Beim Schmelzen eines Gemisches von p-Phenylendiamin und N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Schwefel entsteht ein moosgrüne Nuancen erzeugender Farbstoff (JÄGER, D. R. P. 220064; C. 1910 I, 1077; Frdl. 10, 300; vgl. dazu auch J., D. R. P. 220065; C. 1910 I, 1078; Frdl. 10, 300). Beim Erwärmen mit 4 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) in Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol entsteht eine Verbindung $C_{58}H_{44}O_8N_6$ [s. bei 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4)]; mit 2 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) entsteht mitunter eine Verbindung $C_{32}H_{26}O_4N_4$ [s. bei 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4)] (H. SUIDA, W. SUIDA, A. 416, 149). Liefert mit 4 Mol 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) in Alkohol eine Verbindung $C_{58}H_{48}O_8N_6$ [s. bei 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4)] (S., S., A. 416, 130). Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol p-Phenylendiamin in Pyridin entstehen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Mol, in der Wärme etwa 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, B. 45, 2386).

Biochemisches Verhalten.

Alle Gewebe der höheren Tiere besitzen die Eigenschaft, p-Phenylendiamin unter Aufnahme molekularen Sauerstoffs zu oxydieren (BATTELLI, STERN, Bio. Z. 46, 318); Einfluß verschiedener Faktoren auf die durch tierisches Gewebe bewirkte Oxydation des p-Phenylendiamins: B., ST., Bio. Z. 46, 343. — Physiologische Wirkung von p-Phenylendiamin: MEISSNER, Ar. Pth. 84, 181; Bio. Z. 93, 152; SARTORY, ROUSSEAU, C. 1912 II, 735; SOLLMANN, C. 1919 III, 937; vgl. a. G. JOACHIMOGLU in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1093. Im Gegensatz zu den Angaben von BLAU (C. 1906 I, 381) ist die Giftwirkung des p-Phenylendiamins nicht auf den Gehalt an BANDROWSKIscher Base (S. 93) zurückzuführen; die Giftigkeit des p-Phenylendiamins nimmt mit fortschreitender Oxydation zu BANDROWSKIscher Base ab (SA., R., C. 1912 II, 1783). Desinfizierende Wirkung: COOPER, Biochem. J. 7, 194. Einfluß von p-Phenylendiamin-hydrochlorid auf das Pflanzenwachstum: BOROWIKOW, Bio. Z. 50, 127.

Verwendung; Analytisches.

Über die Verwendung von p-Phenylendiamin in der Farbstoffabrikation vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 383; vgl. a. BASF, D. R. P. 236442; C. 1911 II, 323; Frdl. 10, 633. Verwendung zur Beschleunigung der Vulkanisation von Kautschuk: BAYER & Co., D. R. P. 280198; C. 1914 II, 1371; Frdl. 12, 575.

Farbreaktion von p-Phenylendiamin mit Bromwasser: PICCARD, A. 381, 358.

Salze und additionelle Verbindungen des p-Phenylendiamins.

$C_6H_8N_2 + 2HClO_4$. Gelbe bis braune Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther (SPALLINO, *C.* **1917** II, 368). Explodiert auf Schlag (SP.), sowie beim Erhitzen auf 260° (DATTA, CHATTERJEE, *Soc.* **115**, 1010). — $C_6H_8N_2 + 2HBr + 2AuBr_3$. Carminrote Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 399). — $C_6H_8N_2 + ZnCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol (REDDELIEN, *B.* **43**, 2479). Wird durch Säuren oder Alkalien leicht zersetzt. — $C_6H_8N_2 + 2HCl + SnCl_2$. Krystalle. F: 270° (Zers.) (DRUCE, *Soc.* **113**, 717; *Chem. N.* **118**, 90). Löslich in kaltem Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. — $C_6H_8N_2 + 2HCl + SnCl_4$. Krystalle. F: 230° (Zers.) (DR., *Soc.* **113**, 717; *Chem. N.* **118**, 90). Löslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_6H_8N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Dunkelrote monokline Prismen (G., *B.* **43**, 3233).

Die Existenz folgender Verbindungen wurde durch thermische Analyse nachgewiesen: Verbindung mit Phenol $C_6H_8N_2 + 2C_6H_6O$. F: 105° (KREMANN, PETRITSCHEK, *M.* **38**, 409, 418). Bildet Eutektika mit Phenol bei 40° und 1,5 Gew.-% p-Phenylendiamin, mit p-Phenylendiamin bei 94° und ca. 58 Gew.-% p-Phenylendiamin. — Verbindung mit 3-Nitrophenol $C_6H_8N_2 + 2C_6H_5O_3N$. F: 138° (KR., P., *M.* **38**, 418, 439). Bildet ein Eutektikum mit 3-Nitro-phenol bei ca. 93° und ca. 3 Gew.-% p-Phenylendiamin. — Verbindungen mit 4-Nitro-phenol: $C_6H_8N_2 + C_6H_5O_3N$. F: 118° (KR., P., *M.* **38**, 414, 427). Bildet ein Eutektikum mit p-Phenylendiamin bei 107° und 62 Gew.-% p-Phenylendiamin. — $C_6H_8N_2 + 4C_6H_5O_3N$. F: 134° (KR., P., *M.* **38**, 414, 427). Bildet ein Eutektikum mit 4-Nitro-phenol bei 110° und ca. 2 Gew.-% p-Phenylendiamin. Das Eutektikum beider Verbindungen liegt bei 117° und 42 Gew.-% p-Phenylendiamin. — Verbindung mit α-Naphthol $C_6H_8N_2 + 2C_{10}H_8O$. F: 110° (KR., STROHSCHNEIDER, *M.* **39**, 506, 528). Bildet Eutektika mit p-Phenylendiamin bei 95° und 50 Gew.-% α-Naphthol und mit α-Naphthol bei 84° und 93 Gew.-% α-Naphthol. — Verbindung mit β-Naphthol $C_6H_8N_2 + 2C_{10}H_8O$. F: 151° (KR., STR., *M.* **39**, 506, 528). Bildet Eutektika mit p-Phenylendiamin bei 117° und mit β-Naphthol bei 120° und 98 Gew.-% β-Naphthol. — Verbindung mit Brenzcatechin $2C_6H_8N_2 + 3C_6H_6O_2$. F: 108° (KR., STR., *M.* **39**, 521, 555): Bildet Eutektika mit p-Phenylendiamin bei 99° und 35 Gew.-% Brenzcatechin, mit Brenzcatechin bei 88° und 85 Gew.-% Brenzcatechin. — Verbindung mit Resorcin $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 116° (KR., STR., *M.* **39**, 521, 555). Bildet Eutektika mit p-Phenylendiamin bei 102° und 32,5 Gew.-% Resorcin, mit Resorcin bei 94° und 85 Gew.-% Resorcin. — Verbindungen mit Hydrochinon: $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2$. F: 193° (KR., STR., *M.* **39**, 522, 556). Bildet ein Eutektikum mit p-Phenylendiamin bei 134° und 7 Gew.-% Hydrochinon. — $C_6H_8N_2 + 3C_6H_6O_2$. F: 155° (KR., STR., *M.* **39**, 522, 556). Bildet ein Eutektikum mit Hydrochinon bei 152° und 81 Gew.-% Hydrochinon. Das Eutektikum beider Verbindungen liegt bei ca. 155° und 72 Gew.-% Hydrochinon. — Verbindungen mit Pyrogallol: $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_3$. F: ca. 110° (KR., ZECHNER, *M.* **39**, 783, 800). Bildet ein Eutektikum mit p-Phenylendiamin bei 98° und 32,5 Gew.-% Pyrogallol. — $C_6H_8N_2 + 2C_6H_6O_3$. F: 106° (KR., Z., *M.* **39**, 783, 800). Bildet ein Eutektikum mit Pyrogallol bei ca. 98° und 78 Gew.-% Pyrogallol. Das Eutektikum beider Verbindungen liegt bei 104° und 66,5 Gew.-% Pyrogallol. — Verbindung mit p-Nitrosodimethylanilin $C_6H_8N_2 + 2C_8H_{10}ON_2$. F: 93° (KR., WLK, *M.* **40**, 59, 67). Bildet Eutektika mit p-Phenylendiamin bei 76° und 61 Gew.-% p-Nitroso-dimethylanilin und mit p-Nitroso-dimethylanilin bei 65° und 90 Gew.-% p-Nitroso-dimethylanilin.

Verbindung von p-Phenylendiamin mit p-Chinon-bis-imoniumbromid $C_{12}H_{16}N_4Br_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + BrH_2N{:}C_6H_4{:}NH_2Br$[1]). *B.* Aus p-Phenylendiamin beim Behandeln mit Brom in Eisessig + absol. Alkohol unter Kühlung (PICCARD, *A.* **381**, 357, 363; vgl. auch JACKSON, CALHANE, *B.* **35**, 2496; *Am.* **31**, 217; RICHTER, *B.* **44**, 3468). Kupferglänzende, in der Durchsicht grüne Prismen; unlöslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). Konzentrierte wäßrige Lösungen sind bei 0° dunkelblau; beim Verdünnen oder Erwärmen werden die Lösungen gelb; die gelbe Farbe sehr verdünnter wäßriger Lösungen schlägt bei Zufügen von Natriumchlorid oder von p-Phenylendiaminhydrochlorid in Blau um (P.). Absorptionsspektrum der wäßr. Lösungen: P., *A.* **381**, 354. Die wäßr. Lösungen zersetzen sich bei Zimmertemperatur sehr rasch, beständiger sind die alkoh. Lösungen (P.). — Verbindung von p-Phenylendiamin mit p-Chinon-bis-imoniumjodid und Jod $C_{12}H_{16}N_4I_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + IH_2N{:}C_6H_4{:}NH_2I + 2I$. *B.* Beim Behandeln von p-Phenylendiamin mit überschüssigem Jod in Benzol (RI., *B.* **44**, **3467**). Fast schwarzes Pulver. Spaltet beim Erwärmen Jod ab. Löslich in Alkohol unter Zersetzung. — Verbindung von p-Phenylendiamin mit p-Chinon-bis-imoniumnitrat

[1]) Zur Konstitution des WURSTERschen ROTS und seiner Analogen vgl. indessen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920], WEITZ, FISCHER, *B.* **59**, 432; WEITZ, *Z. El. Ch.* **34**, 538; MICHAELIS, *Am. Soc.* **53**, 2953.

$C_{12}H_{16}O_6N_6 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH_2 + O_3N\cdot H_2N:C_6H_4:NH_2\cdot NO_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von p-Phenylendiamin und Salpetersäure in verd. Alkohol (P., *A.* **381**, 364). Ziemlich unbeständige, messinggelb-glänzende Krystalle.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus p-Phenylendiamin.

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-anil], „Indophenol" $C_{12}H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $HN:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 70)*. Zur Konstitution vgl. HELLER, *A.* **392**, 25. — *B.* Zur Bildung aus p-Phenylendiamin und Phenol durch Oxydation mit Bleidioxyd in Gegenwart von Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat vgl. H., *A.* **392**, 43. — Dunkelblaue Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Enthält $^1/_2$ Mol Wasser. F: 105—106°. Leicht löslich in kaltem Aceton und Alkohol mit blauer, in Chloroform mit violetter, in Benzol mit rotvioletter Farbe, schwer löslich in Ligroin mit roter Farbe. — Die Lösungen in Säuren zersetzen sich bald (H.). Wird durch Natriumsulfid in wäßr. Lösung (AGFA, D. R. P. 204596; *C.* **1909** I, 115; *Frdl.* **9**, 134) oder durch Zinkstaub und Essigsäure (H.) zu 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin reduziert. Liefert beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid in Gegenwart von Mangansalzen einen blauen Schwefelfarbstoff (Soc. St. Denis, D. R. P. 222406; *C.* **1910** II, 122; *Frdl.* **10**, 308).

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-2-methyl-anil] $C_{13}H_{12}ON_2 = HN:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *A.* **392**, 25. — *B.* Beim Behandeln einer Lösung von p-Phenylendiamin und m-Kresol in Wasser mit Bleidioxyd in Gegenwart von Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat (H., *A.* **392**, 45). — Blaue Nadeln (aus Benzol). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Äther und Benzol; die Lösungen sind blau bis violett. Löst sich in Natronlauge mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. — Wird durch Salzsäure unter Bildung von Methylhydrochinon zersetzt.

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-3-methyl-anil] $C_{13}H_{12}ON_2 = HN:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *A.* **392**, 25. — *B.* Bei Einw. von Bleidioxyd auf eine Mischung von p-Phenylendiamin und o-Kresol in Wasser bei Gegenwart von Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat (H., *A.* **392**, 46). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 154—155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton mit blauer Farbe, in Äther mit roter Farbe, schwer löslich in Benzol und leicht löslich in Chloroform mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün. — Wird durch Säuren zersetzt.

Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$. *B.* Aus 2 Mol Oxanilsäureäthylester und 1 Mol p-Phenylendiamin bei 150—155° (H. SUIDA, *M.* **32**, 210). — Niederschlag (aus verd. Schwefelsäure). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen. — Wird durch heiße alkoholische Kalilauge langsam verseift unter Bildung von Oxanilsäure, p-Phenylendiamin und anderen Produkten. — Gibt mit Dichromat und Schwefelsäure eine dunkelcarminrote Färbung.

Verbindung $C_{12}H_{13}O_6N_3S_2$. *B.* Aus dem durch Oxydation eines Gemisches von p-Phenylendiamin-hydrochlorid und Anilinhydrochlorid mit Dichromatlösung erhaltenen Reaktionsprodukt (Indamin) beim Behandeln mit $NaHSO_3$ (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3176). — Blättchen (aus $NaHSO_3$-Lösung). Leicht löslich in Alkalien.

Verbindung $C_{13}H_{15}O_6N_3S_2$. *B.* Durch Oxydieren eines Gemisches von p-Phenylendiamin-hydrochlorid und o-Toluidin-hydrochlorid mit Dichromat in Wasser und Behandeln des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3177).

Verbindung $[C_7H_6ON_2]_x$ (polymerer p-Phenylenharnstoff?) *(S. 71)*. *B.* Aus 4-Amino-benzazid beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 338). — Braunroter krystalliner Niederschlag. Färbt sich bei 260° blau. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig in der Hitze.

Funktionelle Derivate des p-Phenylendiamins.

N-Methyl-p-phenylendiamin $C_7H_{10}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 71)*. Verbindung mit Chinon-imoniumbromid-methylimoniumbromid $C_{14}H_{20}N_4Br_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3 + BrH_2N:C_6H_4:NH(CH_3)Br$[1]. *B.* Aus N-Methyl-p-phenylendiamin beim Behandeln mit Brom in Alkohol + Eisessig (PICCARD, *A.* **381**, 358, 365; vgl. a. BERNTHSEN, GOSKE, *B.* **20**, 930). — Grüne Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol mit rotgelber Farbe. Einfluß der Temperatur auf die Lösungsfarbe: P., *A.* **381**, 359. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: P., *A.* **381**, 354.

N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, p-Amino-dimethylanilin $C_8H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 72)*. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin durch Reduktion mit Zinkstaub in Wasser bei 40° (HELLER, *A.* **392**, 47; *B.* **48**, 1288). Aus p-Nitroso-dimethylanilin durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol.*

[1]) Vgl. S. 20 Anm. 1.

Chem. 21, 114). — Kp_{24}: 146—148° (J., H.). — {Durch gemeinsame Oxydation ... von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und α-Naphthol .... MÖHLAU, *B.* 16, 2851}; vgl. a. HOFMANN, QUOOS, SCHNEIDER, *B.* 47, 1994). — Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* 93, 155. — Über die Verwendung von p-Amino-dimethylanilin in der Farbstoffabrikation vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 361. — Über die auf der Bildung von Methylenblau beruhende Verwendung zum Nachweis und zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff (E. FISCHER, *B.* 16, 2235) vgl. MECKLENBURG, ROSENKRÄNZER, *Z. anorg. Ch.* 86, 143.

Verbindung von 1 Mol N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol Chinon-imoniumbromid-dimethylimoniumbromid, bromwasserstoffsaures Salz des Wursterschen Rots $C_{16}H_{24}N_4Br_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + BrH_2N:C_6H_4:N(CH_3)_2Br$ *(S. 73)*[1]. Absorptionsspektrum in Wasser: PICCARD, *A.* 381, 354, 360.

N.N.N'-Trimethyl-p-phenylendiamin $C_9H_{14}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 74)*. Verbindung von 2 Mol N.N.N'-Trimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol Chinon-methylimid-dimethylimoniumferricyanid $C_{33}H_{48}N_{12}Fe = 2CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + CH_3 \cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2[H_2Fe(CN)_6]$[1]. *B.* Aus N.N.N'-Trimethyl-p-phenylendiamin bei Einw. von Kaliumferricyanid in Essigsäure (PICCARD, *A.* 381, 360, 365). — Schwarze, in der Durchsicht violette Krystalle. Verändert sich nach wenigen Stunden. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: P., *A.* 381, 354. — Färbt Seide und tannierte Baumwolle violett (P., *A.* 381, 363).

N.N.N'.N'-Tetramethyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ *(S. 74)*. Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* 93, 157. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{10}H_{16}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 792). Die Lösung in Schwefelkohlenstoff ist grün; die Lösungen in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sind indigoblau.

N-Äthyl-p-phenylendiamin $C_8H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 75)*. Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid eine rote Färbung, die über Grün in Violett umschlägt (WIELAND, REISENEGGER, *A.* 401, 251). Mit wenig Bromwasser tritt eine leuchtend rotgelbe, mit überschüssigem Bromwasser anfangs eine karmoisinrote Färbung auf, die über Blau in Violett übergeht. Über die bei der Oxydation von Gemischen mit Phenol, α-Naphthol oder β-Naphthol entstehenden Farbstoffe vgl. W., R.; SCHWEITZER, *B.* 19, 150.

N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-p-phenylendiamin $C_9H_{13}N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-4-nitroso-anilin mit Zinnchlorür (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* 52, 1719). — Öl. — Gibt die gleichen Farbreaktionen wie N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin.

N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin, p-Amino-diäthylanilin $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 75)*. Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* 93, 159. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{16}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Blauschwarze Nadeln. F: 79° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1346).

N-Äthyl-N-propyl-p-phenylendiamin-hydroxymethylat, Methyl-äthyl-propyl-[4-amino-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{22}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{12}H_{21}N_2 \cdot Br + HBr$. *B.* Aus N-Methyl-N-äthyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin beim Behandeln mit Propyljodid und wiederholten Abdampfen des Reaktionsproduktes mit konz. Bromwasserstoffsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 107, 614). — Blättchen.

N.N-Dipropyl-p-phenylendiamin, p-Amino-dipropylanilin $C_{12}H_{20}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Nitroso-dipropylanilin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 116) oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (KARRER, *B.* 48, 1404). — Blaßgelbes Öl. Kp_6: 155,5—156,5°; löslich in absol. Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser (J., H.). — $2C_{12}H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Färbt sich an der Luft und am Licht rötlich (K.).

N-Butyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem p-Nitroso-N-butyl-anilin (p-Chinon-butylimid-oxim, Ergw. Bd. VII/VIII, S. 345) durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* 111, 1032). Aus dem Natriumsalz der 4'-Butylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (KARRER, *B.* 48, 1405) oder mit Zinkstaub in Salzsäure (R., H., *Soc.* 113, 111). — Tafeln (aus Petroläther); F: 31,5°; Kp_{768}: 302,5—303,5°; unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Petroläther, leicht löslich in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln (R., H., *Soc.* 111, 1033). — Färbt sich am Licht rot (R., H., *Soc.* 111, 1033). Das Hydrochlorid liefert mit Kaliumferricyanid eine olivgrüne Lösung, die durch Alkalien blau wird (R., H., *Soc.* 111, 1033). Mit Brom in Kaliumbromid-Lösung entsteht ein gelber Niederschlag, der allmählich dunkel wird (R., H., *Soc.* 111, 1033). Farbreaktion des Hydrochlorids mit Eisenchlorid: R., H., *Soc.* 111, 1033. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus absol. Alkohol). Ist bei 200° noch nicht geschmolzen (R., H., *Soc.* 111, 1033). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem absol. Alkohol, leicht in Wasser.

[1]) Vgl. S. 20 Anm. 1.

N.N-Dibutyl-p-phenylendiamin, p-Amino-dibutylanilin $C_{14}H_{24}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Nitroso-dibutylanilin oder aus dem Natriumsalz der 4'-Dibutylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **113**, 107, 110). — Flüssigkeit. — Farbreaktionen: R., H., *Soc.* **113**, 108. — $C_{14}H_{24}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Isoamyl-p-phenylendiamin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4'-Isoamylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) durch Einw. von $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (KARRER, *B.* **48**, 1406). — Krystalline Masse. F: 31—32°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl$. Blättchen.

N-Phenyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-diphenylamin $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 76)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinkstaub in Natronlauge oder besser mit Schwefel und Natriumsulfid in Natronlauge unter Druck (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 859). — Kp_{30}: etwa 270° (Co.). Absorptionsspektrum in Heptan, Alkohol, alkoh. Salzsäure, konz. Schwefelsäure und wäßrig-alkoholischer Na_2SO_3-Lösung: WALJASCHKO, DRUSHININ, Ж. **45**, 2026, 2052; *C.* **1914** I, 1937. — Über die bei Einw. von Oxydationsmitteln auftretenden Farberscheinungen vgl. Co. Über unbeständige additionelle Verbindungen mit Chinon-imid-anil vgl. PICCARD, *B.* **46**, 1851. 4-Amino-diphenylamin liefert beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure 6-Anilino-chinolin (Co.). — Über die Verwendung von 4-Amino-diphenylamin zur Darstellung von Farbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 337; Co.; AGFA, D. R. P. 228258; *C.* **1910** II, 1640; *Frdl.* **10**, 946. Verwendung zum Schwarzfärben von Nitrocellulose: Höchster Farbw., D. R. P. 285323; *C.* **1915** II, 212; *Frdl.* **12**, 551. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser (Co.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Tafeln. F: 105,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

4'-Chlor-4-amino-diphenylamin $C_{12}H_{11}N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 78)*. *B.* Aus N-[4-Chlor-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin durch Reduktion mit Zinkstaub in siedender wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 97). — Nadeln (aus Petroläther). F: 66,5—67° (korr.). Schwer löslich in kaltem Petroläther, sehr leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit α-Naphthol ein dunkelrotes Produkt. Mit Bleidioxyd in Eisessig tritt violette Färbung auf. Zur Farbreaktion mit Eisenchlorid vgl. B., H. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

4'-Brom-4-amino-diphenylamin $C_{12}H_{11}N_2Br = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ *(S. 78)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten aus N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin beim Erwärmen mit Zinkstaub in wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung (BAMBERGER, HAM, *A.* **382**, 112). — Nadeln (aus Petroläther). Sehr leicht löslich in Petroläther. — Zeigt dieselben Farbreaktionen wie 4'-Chlor-4-amino-diphenylamin (s. o.). — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich in Salzsäure. — $2C_{12}H_{11}N_2Br + H_2SO_4$. F: 229°. Sehr wenig löslich.

N.N-Dimethyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-Dimethylamino-diphenylamin $C_{14}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 79)*. Die wäßr. Lösung wird bei der Oxydation mit Ferrisulfat erst blau, dann rot (PICCARD, *B.* **46**, 1852).

N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 80)*. *B.* Zur Bildung aus Hydrochinon und Anilin vgl. a. MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 170. — F: 149—150° (M.), 152° (CALM, *B.* **16**, 2804). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure Chinon-dianil (PICCARD, *B.* **46**, 1853). Bei Einw. von 8 Mol Brom in Eisessig entsteht N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-N.N'-diacetyl-2-brom-phenylendiamin-(1.4) und als Nebenprodukt N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-2.5-dibrom-phenylendiamin-(1.4) (M.). Die Lösung in Eisessig liefert mit 4 Mol Jod in Alkohol N-[4-Jod-phenyl]-N'-[2.4-dijod-phenyl]-N.N'-diacetyl-p-phenylendiamin (M.). — Verbindung von N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin mit Chinon-dianil $C_{18}H_{16}N_2 + C_{18}H_{14}N_2$ [1]). *B.* Aus N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin und Chinon-dianil in Eisessig (P.). Gelbe Blättchen. F: 130—135°. Die Lösung in Eisessig ist grün, in Essigsäure blau, in konz. Salzsäure violettrot, in verd. Salzsäure blau, in konz. Schwefelsäure violettrot. — Verbindung von N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin mit Chinon-bis-phenylimoniumpikrat $C_{48}H_{36}O_{14}N_{10} = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5 + (NO_2)_3C_6H_2 \cdot O \cdot NH(C_6H_5):C_6H_4:NH(C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ [2]). Grüne Nadeln (P.). Löst sich in Essigsäure mit blauer, in Eisessig mit grüner Farbe; die rote Lösung in konz. Salzsäure wird beim Verdünnen blau.

N-Methyl-N-phenyl-p-phenylendiamin $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Sulfanilsäure durch Diazotieren, Behandeln mit Methyldiphenylamin und Kochen des

---

[1]) Ist nach DILTHEY, ESCHERICH (*B.* **66**, 782) wahrscheinlich keine chemische Verbindung.

[2]) Vgl. S. 20 Anm. 1.

Reaktionsproduktes mit Schwefel und Natriumsulfid in Natronlauge (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — Bernsteingelbe krystalline Masse. Kp_{25}: 235°.

N.N-Diphenyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-triphenylamin $C_{18}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2$ *(S. 80).*

S. 80, Z. 31—29 v. u. streiche den Satz „Aus Triphenylhydrazin .... C. **1907 I**, *1789)".*

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-p-phenylendiamin $C_{30}H_{24}N_2 = C_6H_4[N(C_6H_5)_2]_2$ *(S. 80).* Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht anfangs eine grüne, dann eine blaue Lösung (PICCARD, *B.* **46**, 1855).

N-Methyl-N-benzyl-p-phenylendiamin $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 82).* *B.* Durch Reduktion von Methyl-[4-nitro-phenyl]-benzylamin mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 620). — Hydrochlorid. Nadeln.

N.N'-Di-α-naphthyl-p-phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH\cdot C_{10}H_7)_2$ *(S. 83).* *B.* Aus p-Phenylendiamin beim Erhitzen mit α-Naphthol und Jod auf 240—280°, besser mit α-Naphthylamin und Jod auf 260° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 27). — Krystalle (aus Anilin). F: 205°.

N.N'-Di-β-naphthyl-p-phenylendiamin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4(NH\cdot C_{10}H_7)_2$ *(S. 83).* *B.* Beim Erhitzen von p-Phenylendiamin mit β-Naphthol und Jod auf 200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 26; KNOLL & Co., D.R.P. 241853; *C.* **1912 I**, 178; *Frdl.* **10**, 180 [1]). — F: 234° (KNOE.; KN. & Co.).

N.N-Dimethyl-N'-[β-oxy-äthyl]-p-phenylendiamin $C_{10}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus p-Amino-dimethylanilin und Äthylenchlorhydrin in siedendem Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 420). — Hygroskopische Tafeln (aus Toluol). F: 32,5—35° (korr.). Kp_{16}: 215—217° (korr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und in kaltem Toluol, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung wird an der Luft violett; mit Kaliumdichromat-Lösung entsteht eine purpurrote Färbung und darauf ein violetter Niederschlag.

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-4-nitroso-anilin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2013). — Nadeln (aus Alkohol + Petroläther). F: 56°. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser teilweise zersetzt.

N.N-Dimethyl-N'-benzal-p-phenylendiamin $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 84).* Absorptionsspektrum in Alkohol, Eisessig und Acetanhydrid: ISMAILSKI, Ж. **50**, 188; *C.* **1923 III**, 1356. — Einw. von Bromwasserstoff auf die Lösung in Acetanhydrid: I., Ж. **50**, 185; *C.* **1923 III**, 1356.

N.N-Dimethyl-N'-[2.4-dinitro-benzal]-p-phenylendiamin $C_{15}H_{14}O_4N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$ *(S. 85).* *B.* Beim Kochen von 2.4-Dinitro-toluol mit 4-Nitroso-dimethylanilin und Jod in Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 49). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Aceton).

N.N'-Bis-[2-nitro-benzal]-p-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4[N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2]_2$ *(S. 86).* Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1925). Löslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Farbänderungen unter verschiedenen Bedingungen: S., CL.

N.N'-Dicinnamal-p-phenylendiamin $C_{24}H_{20}N_2 = C_6H_4[N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5]_2$ *(S. 87).* F: 209° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 32).

N.N-Dimethyl-N'-diphenylmethylen-p-phenylendiamin, Benzophenon-[4-dimethylamino-anil] $C_{21}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)_2$ *(S. 87).* *B.* Zur Bildung nach REDDELIEN (*B.* **42**, 4762) vgl. STAUDINGER, JELAGIN, *B.* **44**, 369 Anm. 1. Aus N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin beim Erhitzen mit Benzophenon und Bariumhydroxyd im Wasserstoffstrom auf 180° (MOORE, *B.* **43**, 563). — Schmilzt bei 86° zu einer klaren Flüssigkeit (M.). — Die Lösung in Äther gibt mit Diphenylketen in Petroläther das Lactam der β-[p-Dimethylamino-anilino]-α.α.β.β-tetraphenyl-propionsäure (Syst. No. 3195) (ST., J., *B.* **44**, 369). —

N-[4-Dimethylamino-phenyl]-benzophenonisoxim, Benzophenonoxim-N-[4-dimethylamino-phenyläther], „Diphenyl-N-[4-dimethylamino-phenyl]-nitron" $C_{21}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):C(C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18 II**, 40 Anm. 1. — *B.* Aus Diphenyldiazomethan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 226) in Petroläther und 4-Nitroso-dimethylanilin in Benzol unter Kühlung (STAUDINGER, MIESCHER,

[1]) Nach Priv.-Mitt. von KNOLL & Co. ist in diesem Patent statt „m-Phenylendiamin" „p-Phenylendiamin" zu lesen.

Helv. **2**, 576). — Gelblichgrün. F: 186—187° (Zers.). Fast unlöslich in Äther und Petroläther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Essigester. Bei schnellem Umkrystallisieren aus Essigester entsteht ein bei 139° schmelzendes, hellgrünes Produkt. Verbindet sich mit Diphenylketen zu der Verbindung $C_{35}H_{30}O_2N_2$ (s. u.).

Verbindung $C_{35}H_{30}O_2N_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N[:C(C_6H_5)_2]\cdot O \\ (C_6H_5)_2C \text{———————} CO\end{matrix}$. *B.* Aus Diphenylketen und N-[4-Dimethylamino-phenyl]-benzophenonisoxim (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 577). — Gelbgrün. F: 169° (Zers.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich mit gelber Farbe in Äther, Aceton, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Chloroform und heißem Eisessig. — Zersetzt sich beim Kochen mit Chloroform und Petroläther. Liefert beim Erhitzen auf 180° „Tetraphenyl-N-[4-dimethylamino-phenyl]-nitren" (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

„Tetraphenyl-N-[4-dimethylamino-phenyl]-nitren" $C_{34}H_{30}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N[:C(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{35}H_{30}O_2N_2$ (s. o.) auf 180° (STAUDINGER, MIESCHER, *Helv.* **2**, 577). — Orangegelbe Krystalle (aus Aceton). F: 155°.

N.N'-Bis-diphenylmethylen-p-phenylendiamin $C_{32}H_{24}N_2 = C_6H_4[N:C(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Benzophenon und p-Phenylendiamin beim Erhitzen in Gegenwart von Zinkchlorid auf 165—170° (REDDELIEN, *B.* **43**, 2478), in Gegenwart von Salzsäure im Kohlendioxyd-Strom auf 180° (R., *B.* **46**, 2721) oder in Gegenwart von Jod auf 160° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 39). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (R.; KN.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Anilin, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (R., *B.* **43**, 2479). — Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren zersetzt (R.).

N.N'-Bis-fluorenyliden-p-phenylendiamin $C_{32}H_{20}N_2 = \begin{matrix}C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:N\cdot C_6H_4\cdot N:C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4\end{matrix}$. *B.* Aus Fluorenon und p-Phenylendiamin beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 170° (REDDELIEN, *B.* **43**, 2480). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 278°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Nitrobenzol, sehr wenig in heißem Alkohol, Äther und Essigester. — Ziemlich beständig gegen siedende verdünnte Mineralsäuren; wird durch konz. Säuren zersetzt.

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxal-diisoxim, Glyoxim-N.N'-bis-[4-dimethylamino-phenyläther] $C_{18}H_{22}O_2N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:O):CH-]_2$ [1]). Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus p-Nitroso-dimethylanilin und überschüssigem Äthylenbromid bei 80—90° (TORREY, *Am.* **28**, 112; **34**, 475). Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Diazomethan in Äther (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 293). In geringerer Menge bei Behandlung von p-Nitroso-dimethylanilin mit Methyljodid und Einw. von Natronlauge auf das so erhaltene [p-Nitroso-dimethylanilin]-pseudojodmethylat (*Hptw. Bd. VII, S. 627*) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **45**, 1104). — Dunkelrote Nadeln (aus Amylalkohol, Chloroform oder Pyridin), rote Prismen (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 230 und 240° unter Zersetzung (T., *Am.* **28**, 114); F: 245° (Zers.) (v. P., SCH.). Unlöslich in Wasser (T.), löslich in Alkohol und Chloroform mit roter Farbe (v. P., SCH.), in kaltem Eisessig mit violetter (v. P., SCH.; F., H.), in heißem Eisessig mit roter Farbe (F., H.). — Wird durch Zink und Eisessig in der Kälte zu N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert (v. P., SCH.). Liefert in Chloroform mit Jod einen schwarzen, mit Brom einen gelatinösen braunen Niederschlag (T., *Am.* **28**, 114). Beim Behandeln mit verd. Salzsäure entstehen p-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid, Glyoxal und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (v. P., SCH.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol (v. P., SCH.); dieselbe Verbindung entsteht auch beim Behandeln mit Natrium-isoamylat in Isoamylalkohol oder beim Erhitzen mit p-Nitroso-dimethylanilin-hydrochlorid in Alkohol (T., *Am.* **28**, 114). Bei der Einw. von verd. Salpetersäure erhält man p-Nitroso-dimethylanilin-nitrat, Ameisensäure und Glyoxal-bis-[4-dimethylamino-anil] (T., *Am.* **28**, 111; **34**, 477). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol bildet sich Glyoxal-bis-phenylhydrazon (v. P., SCH.). — Pikrat $C_{18}H_{22}O_2N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (T., *Am.* **28**, 118). F: ca. 155° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in kaltem Chloroform mit gelber Farbe. Wird beim Aufbewahren an der Oberfläche hellgrün. Wird durch heißen Alkohol zersetzt.

[1]) Wird im *Hptw.* auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N\!\overset{}{\underset{O}{\diagdown\!\diagup}}\!CH-]_2$ als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4620) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über die Verbindung bis 1. I. 1920.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-amino-anil] $C_{12}H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N$:⟨⟩: O. Siehe Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-anil], S. 21.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil], Phenolblau $C_{14}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$ *(S. 88)*. *B.* {Bei der Oxydation ... von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol mit ... Hypochloriten ... GNEHM, BOTS, *J. pr.* [2] **69**, 162}; HELLER, *A.* **392**, 47). Zur Bildung aus Dimethylphenylengrün (s. u.) durch Einw. von Natronlauge nach MÖHLAU (*B.* **18**, 2914) vgl. H., *B.* **48**, 1288; WIELAND, *B.* **48**, 1090 Anm. 1. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Alkalien (W., *B.* **48**, 1083). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 162° (W., *B.* **48**, 1090 Anm. 1), 167° (H., *A.* **392**, 47). — Bei Einw. von verd. Salzsäure entstehen Hydrochinon und 2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-p-chinon (H., *A.* **392**, 47; **418**, 267). Beim Erwärmen mit 2 Tln. Anilin in Alkohol auf 50—60° erhält man 2.5-Dianilino-p-chinon-mono-[4-dimethylamino-anil] (Syst. No. 1874) (H., *A.* **392**, 48). — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: BASF, D. R. P. 252175; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **10**, 1333.

Benzochinon-(1.4)-methylimid-[4-dimethylamino-anil] $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot CH_3$. *B.* Aus Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin in geringer Menge beim Aufbewahren oder beim Erwärmen von Lösungen in Äther, Benzol, Xylol oder Nitrobenzol, als Hauptprodukt beim Behandeln mit Silberoxyd (WIELAND, *B.* **48**, 1079, 1093). Aus 4.4-Bis-dimethylamino-diphenylamin beim Behandeln mit Silberoxyd, Bleidioxyd oder Quecksilberoxyd in Äther oder Benzol (W., *B.* **48**, 1083; vgl. dazu W., *B.* **53**, 1317, 1326). — Bronzeglänzende Blättchen. F: 90° (W., *B.* **53**, 1328). Die Lösungen der Base sind kirschrot, die Lösungen ihrer Salze grün.

Benzochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-dimethylimoniumhydroxyd, Tetramethylindammoniumhydroxyd, Base des Bindschedlergrüns, Base des Dimethylphenylengrüns $C_{16}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N(CH_3)_2\cdot OH$ *(S. 89)*. *B.* {Das Chlorid .... NIETZKI, *B.* **16**, 473}; WIELAND, *B.* **48**, 1087). Das Chlorid entsteht neben anderen Produkten bei Einw. von Triphenylchlormethan auf 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin in Äther unter Ausschluß von Licht (W., DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 898). Das Ferrocyanid entsteht aus 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin in Äther beim Behandeln mit einer wäßr. Lösung von Kaliumferricyanid in Gegenwart von überschüssigem Natriumdicarbonat (W., *B.* **48**, 1083). — Liefert bei Einw. von verd. Schwefelsäure neben Chinon und anderen Produkten N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin (HELLER, *A.* **418**, 268). — Über ein in grünen Blättchen krystallisierendes, von dem im *Hptw.* beschriebenen verschiedenes Zinkchlorid-Doppelsalz vgl. W. *B.* **48**, 1087. — Ferrocyanid. Bronzeglänzende Krystalle (W., *B.* **48**, 1083).

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[4-amino-anil]-(1) $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. Siehe Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-2-methyl-anil], S. 21.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[4-amino-anil]-(4) $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3(CH_3):O$. Siehe Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-3-methyl-anil] S. 21.

Naphthochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil], α-Naphtholblau $C_{18}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C_{10}H_6:O$ *(S. 91)*. *B.* Über die Bildung von α-Naphtholblau aus N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und α-Naphthol durch Einw. von Oxydase vgl. PIGHINI, *Bio. Z.* **42**, 124; vgl. a. BACH, MARYANOVITSCH, *Bio. Z.* **42**, 428; LILLIE, *J. biol. Chem.* **15**, 237. — Blaue Stäbchen (aus Aceton). F: 163—164° (HELLER, *A.* **392**, 48). — Die Lösung in Alkohol liefert beim Behandeln mit Anilin in Eisessig 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-(4) (PESCI, *G.* **46** I, 115). — Verwendung als Farbstoff: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 939.

Benzil-mono-[4-dimethylamino-anil] $C_{22}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 91)*. *B.* Aus Benzil und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin beim Erwärmen mit Jod in Alkohol (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 43). — Dunkelrote Tafeln. F: 138°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin.

Anthrachinon-mono-[4-dimethylamino-anil] $C_{22}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C<{C_6H_4 \atop C_6H_4}>CO$ *(S. 91)*. *B.* Aus p-Nitroso-dimethylanilin und Anthranol in Alkohol bei 10° oder aus p-Nitroso-dimethylanilin und Anthron bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (K. H. MEYER, *A.* **379**, 59).

1.3-Dioxo-2-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden, Indantrion-(1.2.3)-[4-dimethylamino-anil]-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<{CO \atop CO}>C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Indandion-(1.3) und p-Nitroso-dimethylanilin in heißem Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **99**, 796). —

Blaugrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (Zers.). Enthält Krystallwasser; das wasserfreie Produkt ist dunkelbronzefarben. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Triketohydrindenhydrat.

1-Oxo-2.3-bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden, Indantrion-(1.2.3)-bis-[4-dimethylamino-anil]-(2.3) $C_{25}H_{24}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ CO—C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus α-Hydrindon und p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, *Soc.* **97**, **1445**). — Grüne Prismen mit 1 H_2O (aus Methanol). F: 174° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in heißem Benzol, leicht in Eisessig mit blauer Farbe, die bald in Gelb und beim Erwärmen in Rotviolett übergeht. Absorptionsspektrum in Alkohol: PURVIS, *Soc.* **99**, **1956**. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure Triketohydrindenhydrat (R.).

2-Oxo-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-hydrinden (?), Indantrion-(1.2.3)-bis-[4-dimethylamino-anil]-(1.3) (?) $C_{25}H_{24}ON_4$ = $C_6H_4\langle\begin{matrix} C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ >CO \\ C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Aus β-Hydrindon und p-Nitroso-dimethylanilin in heißem Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* **99**, **797**). — Bronzefarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 214° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol oder Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Triketohydrindenhydrat.

1.2-Diphenyl-cyclopentantrion-(3.4.5)-[4-dimethylamino-anil]-(3), 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) $C_{25}H_{22}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ | \quad >CO \\ C_6H_5\cdot HC\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* **101**, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, dl-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure und meso-α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure. — $2C_{25}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5)-[4-dimethylamino-anil]-(3), 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) $C_{25}H_{20}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \| \quad >CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Bei der Zersetzung von 3.5-Bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) sowie von 3.4.5-Tris-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1) durch Salzsäure oder Schwefelsäure (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* **101**, 45). — Tiefrote Nadeln oder orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (R., N.). Überführung in ein Gel: R., N.; HARDY, *C.* **1912 II**, 1511. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol (R., N.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130—140° Diphenylmaleinsäureanhydrid (R., N.). Bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform entsteht 3-[2(oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5); das Dibromid dieser Verbindung bildet sich bei Einw. von 2 Mol Brom in Chloroform (R., N.). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Kälte erhält man wenig Diphenylmaleinsäureanhydrid und ein Dinitroprodukt $C_{25}H_{18}O_6N_4$ (s. u.) (R., N.). — Hydrochlorid. Spröde Masse (R., N.). Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Wird durch Wasser zersetzt. — Sulfat. Gelb (R., N.). Wird durch Wasser leicht zersetzt. — $2C_{25}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 236° (Zers.) (R., N.).

Verbindung $C_{25}H_{18}O_6N_4 = C_{25}H_{18}O_2N_2(NO_2)_2$. *B.* Aus 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) bei Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Kälte (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* **101**, 49). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 224° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5)-bis-[4-dimethylamino-anil]-(3.5), 3.5-Bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) $C_{33}H_{30}ON_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \| \quad >CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* **101**, 45). — Bronzefarbene Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 211—212°. — Liefert bei Einw. von Salzsäure oder Schwefelsäure 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5).

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5)-tris-[4-dimethylamino-anil], 3.4.5-Tris-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1) $C_{41}H_{40}N_6$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ \| \quad >C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Neben 3.5-Bis-[4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-di-

phenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und p-Nitroso-dimethylanilin in alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, NAUNTON, *Soc.* **101**, 45). — Schokoladenfarbene Nadeln (aus Chloroform). F: 265°. — Liefert bei Einw. von Salzsäure oder Schwefelsäure 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5).

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5)-[4-diäthylamino-anil]-(3), 3-[4-Diäthylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) $C_{27}H_{24}O_2N_2$ =
$C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$
$\|\ \ >CO$. *B.* Aus 3.4.5-Tris-[4-diäthylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-
$C_6H_5\cdot C\cdot CO$
cyclopenten-(1) bei Einw. von Mineralsäuren (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 561). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 217—218°. Sehr leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in heißem Alkohol. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{27}H_{24}O_2N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-trion-(3.4.5)-tris-[4-diäthylamino-anil], 3.4.5-Tris-[4-diäthylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1) $C_{47}H_{52}N_6$ =
$C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$
$\|\ \ >C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) und p-Nitroso-
$C_6H_5\cdot C\cdot C:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$
diäthylanilin in alkoh. Kalilauge (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 560). — Violettbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in siedendem Alkohol mit rotvioletter Farbe. — Liefert bei Einw. von Mineralsäuren 3-[4-Diäthylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5).

4-Chlor-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-[4-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Cl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Cl\cdot OH$. Rote Blättchen. F: 244° (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 230).

4-Brom-1-oxy-naphthaldehyd-(2)-[4-amino-anil] $C_{17}H_{13}ON_2Br = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. Rot. F: 198° (WEIL, HEERDT, *B.* **55**, 229).

N.N'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-p-phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4[N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd und p-Phenylendiamin in heißer alkoholischer Lösung (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 532). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 224—225°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Benzol, Toluol und Xylol, ziemlich leicht in Chloroform. — Ziemlich beständig gegen siedende Alkalien; wird beim Kochen mit Säuren zersetzt.

[4-Dimethylamino-phenylimino]-bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan $C_{29}H_{28}O_6N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:C[CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Curcumin und p-Nitroso-dimethylanilin beim Erwärmen mit Zinkchlorid in Alkohol (GHOSH, *Soc.* **115**, 294). — Amorpher Niederschlag (aus Essigsäure). Sintert bei 98°, schmilzt bei 144—145° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.

N-Formyl-p-phenylendiamin $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$ *(S. 94)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-formanilid mit Eisen in sehr verd. Ameisensäure (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 190). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 125—126°. — Trägt man N-Formyl-p-phenylendiamin in eine Lösung von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton ein, so erhält man Benzochinon-(1.4)-formylimid-diazid (Syst. No. 2203).

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-formamidin $C_{17}H_{22}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Orthoameisensäureäthylester und 2 Mol N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin auf 125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 972). — Krystalle (aus Benzol). F: 157°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetessigester neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin α-[4-Dimethylamino-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-dimethylamino-anilid] (S. 35) und geringe Mengen einer bei 88° schmelzenden Verbindung (wahrscheinlich α-[4-Dimethylamino-phenyliminomethyl]-acetessigsäureäthylester). — $C_{17}H_{22}N_4+HCl$. Gelb. F: 233°. — $C_{17}H_{22}N_4+3HCl$. Farblos. F: 193°. — Pikrat. Rotbraune Krystalle (aus Aceton). F: 172°. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Gasolin.

N-Methyl-N-formyl-p-phenylendiamin $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-4-nitro-formanilid mit Eisen in verd. Ameisensäure bei 50—75° (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 691). — Nadeln (aus Petroläther). F: 132°. Wird im Licht und an der Luft dunkel. — Gibt bei der Behandlung mit einer Lösung von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton bei —10° 1-Formylmethylamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4).

N-Acetyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-acetanilid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 94)*. Liefert mit Brom in Eisessig in Gegenwart von Ammoniumacetat N^4-Acetyl-2.6-dibrom-phenylendiamin-(1.4) (FUCHS, *M.* **36**, 120). Gibt man zu einer gekühlten Lösung

von N-Acetyl-p-phenylendiamin in Aceton einen Überschuß von flüssigem Stickstoffsesquioxyd, so erhält man Benzochinon-(1.4)-acetylimid-diazid (Syst. No. 2203) (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 194). Bei der Behandlung einer alkoh. Lösung von N-Acetyl-p-phenylendiamin mit einer äther. Lösung von Stickstoffsesquioxyd entsteht eine blaßrote krystalline Verbindung, die sich bei 95° unter Explosion zersetzt (M., U.). — Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* **93**, 159. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 1052, 1053; JÄGER, D. R. P. 220064, 220065; *C.* **1910** I, 1077; *Frdl.* **10**, 300; von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 330; BAYER & Co., D. R. P. 205251; *C.* **1909** I, 481; *Frdl.* **9**, 368.

N.N-Dimethyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 95)*. Nadeln (aus Wasser). F: 132—133° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 618). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig N¹-Nitroso-N¹-methyl-N⁴-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) (M., H., *Soc.* **107**, 614). Gibt mit salpetriger Säure eine rote, bei 132—133° schmelzende Verbindung.

N.N-Dimethyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{13}ON_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 95)*. *B.* {Aus N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin ... (RUPE, VSETEČKA, *A.* **301**, 75}; vgl. a. JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 114). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N.N-Dimethyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin-hydroxymethylat, Trimethyl-[4-acetamino-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 95)*. *B.* Das Jodid entsteht aus N.N-Dimethyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin und Methyljodid bei 3—4-tägigem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 618). — Die freie Base zieht an der Luft Kohlensäure an. Läßt man auf das Nitrat ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 3—4 Stdn. lang bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man 2.3.5-Trinitro-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-trimethylimid-(4)(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 350). — Jodid $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot I$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser. — Nitrat $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren und beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Ferrocyanid $(C_{11}H_{17}ON_2)_4H_2Fe(CN)_6$. Nadeln mit $2H_2O$. Zersetzt sich oberhalb 100°. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 206—208°.

N-Methyl-N-äthyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{11}H_{16}ON_2 = C_2H_5 \cdot N \cdot (CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-N-äthyl-4-nitroso-anilin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Natriumacetat und Acetanhydrid (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 613). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig N¹-Nitroso-N¹-methyl-N⁴-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4).

N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{11}H_{15}ON_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von N-Methyl-N-[β-chlor-äthyl]-p-phenylendiamin mit Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1720). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

N.N-Diäthyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{12}H_{17}ON_2Cl = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin in Benzol und Chloracetylchlorid in Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 115). — Schwach rosa Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83—84° (korr.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N.N-Dipropyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{14}H_{21}ON_2Cl = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N.N-Dipropyl-p-phenylendiamin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 116). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—121,5° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N-Methyl-N-benzyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N-Methyl-N-benzyl-p-phenylendiamins durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 620). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure in Eisessig N¹-Nitroso-N¹-methyl-N⁴-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4).

N-Äthyl-N-benzyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{17}H_{19}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-Äthyl-N-benzyl-p-phenylendiamin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 117). — Bräunliche Prismen (aus Alkohol). F: 106—108°. Leicht löslich in Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

N-Methyl-N-[β-benzoyloxy-äthyl]-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{18}H_{20}O_3N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 152° (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2013).

N-Sulfomethyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin, 4-Acetamino-anilinomethan-sulfonsäure $C_9H_{12}O_4N_2S = HO_3S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus N-Acetyl-p-phenylendiamin, Formaldehyd und $NaHSO_3$ (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 131; *G.* **47** I, 203). — F: 153—154° (Zers.). — $NaC_9H_{11}O_4N_2S$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

N-Benzal-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 96).* — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl$. F: 165° (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 255). Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich etwas in Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

N-Cinnamal-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Zimtaldehyd und N-Acetyl-p-phenylendiamin in Gegenwart von Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 255). — $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl$. F: 195°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich etwas in Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

Benzochinon-(1.4)-[4-acetamino-anil]-oxim bezw. 4'-Nitroso-4-acetamino-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot N:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 96).* Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 218° (Zers.) (KEHRMANN, *B.*, **50** 560).

N-[d-Campheryliden-(3)]-N'-acetyl-p-phenylendiamin, [d-Campher]-chinon-[4-acetamino-anil]-(3) $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14}\left\langle \begin{matrix} C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \end{matrix} \right.$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon und N-Acetyl-p-phenylendiamin in siedendem Alkohol (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 893). — Gelbe Platten. F: 211—212°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Benzol und heißem Petroläther, unlöslich in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +862° (in Chloroform; c = 0,5).

N-Vanillal-N'-acetyl-p-phenylendiamin, Vanillin-[4-acetamino-anil] $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Vanillin und N-Acetyl-p-phenylendiamin in Gegenwart von Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 255). — $C_{16}H_{16}O_3N_2 + HCl$. F: 208°. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löst sich etwas in Wasser unter teilweiser Hydrolyse.

N.N'-Diacetyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 97).* Absorptionsspektrum in Alkohol, in alkoh. Salzsäure und in alkoh. Natriumalkoholat-Lösung: WALJASCHKO, BOLTINA, Ж. **46**, 1802; *C.* **1915** II, 463.

N-Acetyl-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf N-Acetyl-p-phenylendiamin in essigsaurer Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1455). — Prismen (aus Essigsäure). Färbt sich oberhalb 260° dunkel. Zersetzt sich bei 265—270°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-Methyl-N-acetyl-p-phenylendiamin $C_9H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4-nitro-acetanilid durch Reduktion mit Eisen in verd. Essigsäure bei 50—75° (MORGAN, GRIST, *Soc.* **113**, 691). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 63°. Wird an der Luft gelb. — Gibt bei der Behandlung mit einer Lösung von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton bei —10° 1-Acetylmethylamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4).

N-Bornyl-N-acetyl-p(?)-phenylendiamin $C_{18}H_{26}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_{10}H_{17}) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-Bornyl-4(?)-nitro-acetanilid mit Zinnchlorür in Alkohol und rauchender Salzsäure (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3206). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Färbt sich an der Luft violett.

N-[4-Jod-phenyl]-N'-[2.4-dijod-phenyl]-N.N'-diacetyl-p-phenylendiamin $C_{22}H_{17}O_2N_2I_3 = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_4I) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_3I_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. einer alkoh. Jodlösung auf N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin in Eisessig (MOTYLEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 171). — Grüne Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Eisessig, leicht in Methanol und Essigester.

N.N-Dimethyl-N'-[β-oxy-äthyl]-N'-chloracetyl-p-phenylendiamin $C_{12}H_{17}O_2N_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-N'-[β-oxy-äthyl]-p-phenylendiamin und Chloracetylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 420). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 85,5—85,7° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

N.N'-Dimyristyl-p-phenylendiamin $C_{34}H_{60}O_2N_2 = C_6H_4(NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Myristinsäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* **47** I,

127). — Hellgraue Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 162,5°. Kp_{10}: 186,5°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Dipalmityl-p-phenylendiamin $C_{38}H_{68}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Palmitinsäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 128). — Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 181,5°. Kp_{10}: 208°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Distearyl-p-phenylendiamin $C_{42}H_{76}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{16}\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Stearinsäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 128). — Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 179,5°. Kp_{10}: 229,5°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Diarachyl-p-phenylendiamin $C_{46}H_{84}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{18}\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Arachinsäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 129). — Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 139,8°. Kp_{10}: 250°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N.N' - Dioleyl - p - phenylendiamin $C_{42}H_{72}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Ölsäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 129). — Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 158,7°. Kp_{10}: 224,5°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N.N'- Dierucyl - p - phenylendiamin $C_{50}H_{88}O_2N_2 = C_6H_4(NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{11}\cdot CH:CH\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Erucasäure mit p-Phenylendiamin auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 130). — Graue Nädelchen (aus Amylalkohol). F: 151°. Kp_{10}: 263°. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-Benzoyl-p-phenylendiamin $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 98)*. Trägt man N-Benzoyl-p-phenylendiamin allmählich in eine Lösung von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton unter Kühlung ein, so erhält man Benzochinon-(1.4)-benzoylimid-diazid (Syst. No. 2203) (MORGAN, UPTON, *Soc.* 111, 195).

N-Methyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 98)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 486.

N-Äthyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 98)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 486.

N - Äthyl - N - [2 - chlor - benzoyl] - p - phenylendiamin $C_{15}H_{15}ON_2Cl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Umsetzen von Äthylanilin mit 2-Chlor-benzoylchlorid, Nitrieren und Reduzieren des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 486). — Krystalle. F: 135°. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

N - Phenyl - N - benzoyl - p - phenylendiamin, 4-Amino-N-benzoyl-diphenylamin $C_{19}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 98)*. F: 178° (BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* 1917 I, 717; *Frdl.* 13, 486). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

N.N - Dimethyl - N'.N'-dibenzoyl-p-phenylendiamin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 240° (STOLLÉ, *B.* 45, 2684 Anm.). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Gibt in Alkohol mit einem Tropfen Chlorkalk-Lösung eine rote Färbung.

[4 - Amino-phenyl]-oxamidsäure, 4 - Amino - oxanilsäure $C_8H_8O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$ *(S. 99)*. *B.* Zur Bildung aus p-Phenylendiamin und Oxalsäure vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1459. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 247308, 268488, 287072; *C.* 1912 II, 75; 1914 I, 316; 1915 II, 773; *Frdl.* 10, 883; 11, 422; 12, 359.

Methylester $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure in trocknem Methanol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1460). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 129—130° (korr.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Benzol, leichter in Alkohol und Chloroform. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung. — $C_9H_{10}O_3N_2+HCl$. Purpurfarbene Platten. Färbt sich oberhalb 220° gelb, schmilzt nicht unterhalb 280°. Löslich in Wasser, schwer löslich in heißem absolutem Alkohol und kaltem Methanol.

Amid, [4-Amino-phenyl]-oxamid $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Methylesters der [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure und wäßrig-alkoholischem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1460). Durch Reduktion von

[4-Nitro-phenyl]-oxamid mit Ferrosulfat und Ammoniak (J., H., *Am. Soc.* **39**, 1461). — Schwach purpurfarbene Krystalle (aus Wasser). F: 217—218°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, heißem Alkohol und Aceton. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid langsam eine Purpurfärbung.

Anilid, 4-Amino-oxanilid $C_{14}H_{13}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Oxanilsäureäthylester und p-Phenylendiamin im Kohlensäure-Strom auf 150—155°, neben einer Verbindung $C_{30}H_{24}O_6N_6$ (S. 21) (SUIDA, *M.* **32**, 209). — Krystalle (aus Benzol). F: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, siedendem Alkohol und Benzol. Sehr wenig löslich in verd. Mineralsäuren. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter Bildung von Anilin, p-Phenylendiamin, Oxanilsäure und [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure gespalten. — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine bräunlich carminrosa Färbung. — $C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Krystalle. — $2C_{14}H_{13}O_2N_3 + H_2SO_4$. Krystalle.

[4-Benzalamino-phenyl]-oxamidsäure, 4-Benzalamino-oxanilsäure $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 254). — $C_{15}H_{12}O_3N_2 + HCl$. Gelb. F: 180°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

[4-Cinnamalamino-phenyl]-oxamidsäure, 4-Cinnamalamino-oxanilsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure mit Zimtaldehyd in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 254). — $C_{17}H_{14}O_3N_2 + HCl$. Rot. F: 125°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

[4-Vanillalamino-phenyl]-oxamidsäure, 4-Vanillalamino-oxanilsäure $C_{16}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure mit Vanillin in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 254). — $C_{16}H_{14}O_5N_2 + HCl$. Rötlichgelb. F: 170°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

[4-Chloracetamino-phenyl]-oxamidsäure, 4-Chloracetamino-oxanilsäure $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf [4-Amino-phenyl]-oxamidsäure in geschmolzener Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1459). — Färbt sich oberhalb 220° dunkel, schäumt bei ca. 235° auf. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt mit Natronlauge ein sehr wenig lösliches Natriumsalz.

[4-Chloracetamino-phenyl]-oxamid $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf [4-Amino-phenyl]-oxamid in 50%iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1461). — Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt nicht unterhalb 280°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[4-Amino-phenyl]-malonamid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Malonsäure-amid-[4-nitro-anilid] mit Ferrosulfat und Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1462). — Plättchen mit 1 H_2O(?) (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen teilweise bei 200—210° zu einer purpurfarbenen Masse, ist bis 280° nicht völlig geschmolzen. — Gibt in Wasser mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

[4-Chloracetamino-phenyl]-malonamid $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf [4-Amino-phenyl]-malonamid in 50%iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1463). — Krystalle (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Amino-phenyl]-harnstoff $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 101). B.* {Das Hydrochlorid entsteht .... (H. SCHIFF, OSTROGOVICH, *A.* **293**, 375}; vgl. a. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1455). — Krystallwasserhaltige Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Wird an der Luft langsam wasserfrei. F: 162—164° (Zers.) (J., H.)[1]. Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol, schwer in kaltem absolutem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol (J., H.). — Die wäßr. Lösung gibt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung und scheidet beim Zusatz größerer Mengen Eisenchlorid-Lösung purpurfarbene Flocken ab (J., H.). — $C_7H_9ON_3 + HCl$. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurfarben (J., H.).

N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{14}ON_4 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2CO$ *(S. 101).* Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216685, 268188,

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

290437; *C.* 1910 I, 215; 1914 I, 315; 1916 I, 494; *Frdl.* 9, 374; 11, 425; 12, 355; BASF, D. R. P. 286147; *C.* 1915 II, 512; *Frdl.* 12, 341; AGFA, D. R. P. 295948; *C.* 1917 I, 296; *Frdl.* 13, 523; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 336, 339, 341.

[4-Dimethylamino-phenyl]-carbamidsäuremethylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenylisocyanat und Methanol (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1046). — Schmilzt nach dem Umlösen aus Schwefelkohlenstoff bei 101—103°.

N-Phenyl-N'-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-dimethylanilin und Phenylisocyanat (STAUDINGER, JELAGIN, *B.* 44, 370). Aus 4-Dimethylamino-phenylisocyanat und Anilin (ST., ENDLE, *B.* 50, 1046). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 207—208° (ST., J.; ST., E.).

N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{22}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$ *(S. 102)*. *B.* Bei längerer Einw. von Wasser auf 4-Dimethylamino-phenylisocyanat in Äther (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1046).

[4-Anilino-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaures 4-Amino-diphenylamin in wäßr. Lösung (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 359). — Schwach rosa Krystalle (aus Alkohol). F: 201°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Brom ein rotviolettes Monobromderivat $C_{13}H_{12}ON_3Br$ vom Schmelzpunkt 163°. Wird durch salpetrige Säure unter Bildung von 4-Amino-diphenylamin zersetzt. Gibt beim Nitrieren keine Nitroverbindung.

N-Phenyl-N'-[4-anilino-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und Anilin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 361). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 213,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure neben anderen Nitroverbindungen N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[4-anilino-phenyl]-harnstoff.

N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[4-anilino-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und 2-Nitro-anilin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 364). Bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure auf N-Phenyl-N'-[4-anilino-phenyl]-harnstoff, neben anderen Produkten (K., *J. pr.* [2] 86, 363). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkohol und Äther.

N-[4-Anilino-phenyl]-N'-o-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und o-Toluidin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 361). — Rotviolettes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 234°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — Einw. von rauchender Salpetersäure: K.

N-[4-Anilino-phenyl]-N'-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und 4-Nitro-2-methyl-anilin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 364). — Rotbraunes Krystallpulver. F: 184°. Löslich in Alkohol und Äther.

N-[4-Anilino-phenyl]-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und m-Toluidin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 362). — Dunkelblauviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 226°. Schwer löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

N-[4-Anilino-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und p-Toluidin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 362). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 231°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Äther und heißem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von Kaliumnitrit und wäßr.-alkoh. Salzsäure N'(?)-Nitroso-N-[4-anilino-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff.

N-[4-Anilino-phenyl]-N'-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Anilino-phenyl]-harnstoff und 3-Nitro-4-methyl-anilin (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 364). — Gelbbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 181°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N'(?)-Nitroso-N-[4-anilino-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NO(?)$. *B.* Aus N-[4-Anilino-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff in Alkohol durch Einw. von Kaliumnitrit und verd. Salzsäure (KRAMMER, *J. pr.* [2] 86, 365). — Grünlichgelbes Pulver (aus Alkohol). F: 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[4-Acetamino-phenyl]-harnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 103)*. *B.* Aus N-Acetyl-p-phenylendiamin und Natriumcyanat in verd. Essigsäure bei 0° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1455).

N-[4-Acetamino-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [4-Acetamino-phenyl]-harnstoff und Chloracetylchlorid in Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1455). — Plättchen (aus Amylalkohol). F: 235—237° (Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Chloracetamino-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_2N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf das Hydrochlorid des [4-Amino-phenyl]-harnstoffs in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1456). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 225° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[4-Phenylchloracetylamino-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Phenylchloracetylchlorid auf [4-Amino-phenyl]-harnstoff in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1445). — Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201° (Zers.). Fast unlöslich in heißem Wasser und heißem Benzol, löslich in heißem Alkohol und Aceton. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

4-Dimethylamino-phenylisocyanat $C_9H_{10}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CO$. *B.* Durch Verkochen von 4-Dimethylamino-benzoesäureazid in Toluol-Lösung und Destillieren des Reaktionsproduktes im Hochvakuum (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1045). — Krystalle (aus Petroläther). F: 39°. — Bei längerer Einw. von Wasser auf die äther. Lösung entsteht N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoff. Gibt mit Methanol [4-Dimethylamino-phenyl]-carbamidsäuremethylester. Liefert mit Anilin N-Phenyl-N'-[4-dimethylamino-phenyl]-harnstoff.

4-Diacetylamino-phenylsenföl $C_{11}H_{10}O_2N_2S = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}CS$ *(S. 105).*

S. 105, Zeile 21 v. o. statt „180°" lies „etwa 130°".

N-[4-Amino-phenyl]-glycin $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 105).* *B.* Durch Kochen von N-[4-Acetamino-phenyl]-glycinäthylester mit verd. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1458). — Blättchen mit 1 H_2O (aus sehr verd. Essigsäure). F: 222—223° (Zers.).

Äthylester $C_{10}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Kochen von N-[4-Acetamino-phenyl]-glycinäthylester mit Chlorwasserstoff in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1458). — Öl. — Die Lösung des Dihydrochlorids in Salzsäure gibt mit Natriumnitrit eine olivgrüne Färbung. — $C_{10}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. F: 201—202° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Methanol, ziemlich schwer in absol. Alkohol.

Amid $C_8H_{11}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln des Dihydrochlorids des Äthylesters mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1459). — Bräunliche Platten (aus Alkohol). F: 161—164°. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in Aceton als in Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine olivgrüne Färbung.

N-[4-Äthylidenamino-phenyl]-glycin $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Acetaldehyd und N-[4-Amino-phenyl]-glycin in Alkohol beim Erwärmen oder beim Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 252). — Dunkelbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

N-[4-Cinnamalamino-phenyl]-glycin $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Zimtaldehyd und N-[4-Amino-phenyl]-glycin in Alkohol beim Erwärmen (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 253). — Rotes Pulver. F: 120°. Löslich in Wasser und Alkohol.

N-[4-Salicylalamino-phenyl]-glycin $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und N-[4-Amino-phenyl]-glycin in Alkohol beim Erwärmen (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 252). — Rotes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[4-(3.4-Dioxy-benzalamino)-phenyl]-glycin $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und N-[4-Amino-phenyl]-glycin in Alkohol beim Erwärmen (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 253). — Rotes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[4-Vanillalamino-phenyl]-glycin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Vanillin und N-[4-Amino-phenyl]-glycin in Alkohol beim Erwärmen (SCHLÖGL, *J. pr.* [2] **88**, 253). — Rotes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-[4-Acetamino-phenyl]-glycinäthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Chloressigsäureäthylester in 50%/$_0$igem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1457). — Nadeln (aus Benzol). F: 124—125° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Benzol, Alkohol und Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure N-[4-Amino-phenyl]-glycin, mit Chlorwasserstoff in Alkohol das Dihydrochlorid des N-[4-Amino-phenyl]-glycinäthylesters.

p-Phenylendiglycin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 106)*. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol p-Phenylendiamin, 2 Mol Chloressigsäure und 2 Mol Ätznatron in Wasser auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, BRUCKNER, *B.* **49**, 487). — Krystalle (aus Eisessig und Wasser). Schmilzt unscharf bei 220°. Löst sich leicht in wäßr. Alkali und in verd. Mineralsäuren.

N'-Acetyl-N.N-bis-carboxymethyl-p-phenylendiamin, N-[4-Acetamino-phenyl]-iminodiessigsäure $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1457). — Nadeln (aus Wasser). Färbt sich etwas oberhalb 210° dunkel. F: 234—235° (Zers.). Löst sich in siedender Essigsäure unter Gasentwicklung.

N-Salicoyl-p-phenylendiamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 106)*. Sehr wenig löslich in Wasser (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 288839; *C.* **1916** I, 84; *Frdl.* **12**, 322). Löst sich in Natronlauge mit hellgelber Farbe. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung.

β-[4-Dimethylamino-phenylimino]-buttersäurenitril bezw. **β-[4-Dimethylamino-anilino]-crotonsäurenitril** $C_{12}H_{15}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CN$. *B.* Aus Diacetonitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) und salzsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in Wasser (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 192). — Rötliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151°.

N.N-Dimethyl-N'-[α-cyan-benzal]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{15}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CN) \cdot C_6H_5$ *(S. 107)*. Fluorescenzvermögen: KAUFFMANN, *B.* **50**, 1618.

N.N'-Bis-[4-carboxy-benzal]-p-phenylendiamin $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch Einw. von p-Phenylendiamin auf Terephthalaldehydsäure (SIMONIS, *B.* **45**, 1590). — Gelbe Prismen. Schmilzt oberhalb 300°. — $Ag_2C_{22}H_{14}O_4N_2$.

α-[4-Dimethylamino-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-dimethylamino-anilid] bezw. **α-[4-Dimethylamino-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-dimethyl-amino-anilid]** $C_{21}H_{26}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-formamidin mit Acetessigester (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 973). — F: 178°.

[4-Dimethylamino-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-[4-dimethyl-amino-anilid] bezw. **[4-Dimethylamino-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-dimethylamino-anilid]** $C_{22}H_{28}O_3N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-formamidin und Malonsäurediäthylester beim Erhitzen auf 125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 972). — Krystalle (aus Gasolin). F: 142°. Löslich in Benzol, Alkohol und in Säuren.

[4-Dimethylamino-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-nitril bezw. **[4-Dimethylamino-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-nitril, [4-Dimethyl-amino-anilinomethylen]-cyanessigsäureäthylester** $C_{14}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH{:}C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-formamidin mit Cyanessigester (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 973). — Nadeln. F: 134°.

2-Oxy-α-[4-dimethylamino-phenylimino]-phenylessigsäure, 4-Dimethylamino-anil der 2-Oxy-benzoylameisensäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2.3-Dioxo-cumaran und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in heißem Benzol (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **45**, 158). — Tiefrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin. — Wird durch verd. Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch in der Siedehitze in 2-Oxy-benzoylameisensäure und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten. Gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon der 2-Oxy-benzoylameisensäure. Gibt mit o-Phenylendiamin 3-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-chinoxalin (Syst. No. 3635). — Monohydrochlorid und Mononatriumsalz sind gelb.

2-Benzoyloxy-benzoylameisensäure-[4-dimethylamino-anilid], 2-Benzoyloxy-phenylglyoxylsäure-[4-dimethylamino-anilid] $C_{23}H_{20}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf eine Lösung von 2-[4-Dimethylamino-phenylimino]-cumaranon-(3) in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FRIES, PFAFFENDORF, *B.* **45**, 159). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzin. — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure 2-[4-Dimethylamino-phenylimino]-cumaranon-(3).

4.4'-Diamino-diphenylamin $C_{12}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (*S. 110*). Kondensation mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1): Höchster Farbw., D. R. P. 271821; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 219. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 629, 630, 958, 1363; BAYER & Co., D. R. P. 222510; *C.* **1910** II, 121; *Frdl.* **10**, 791; Höchster Farbw., D. R. P. 275698, 290150; *C.* **1914** II, 274; **1916** I, 396; *Frdl.* **12**, 360, 361. — $C_{12}H_{13}N_3 + 3HBr + 3AuBr_3$. Dunkelrotbraun (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 383). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylamin $C_{14}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (*S. 111*). Verwendung zum Färben von Pelzen: AGFA, D. R. P. 281352; *C.* **1915** I, 228; *Frdl.* **12**, 546.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin, Leukobase des Bindschedlergrüns, Leukodimethylphenylengrün $C_{16}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2NH$ (*S. 112*). *B.* Bei der Reduktion des grünen Zinkchlorid-Doppelsalzes des Bindschedlergrüns (S. 26) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge + Ammoniak (WIELAND, *B.* **48**, 1087). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 121°. — Die Lösung in Äther färbt sich im Sonnenlicht oder in Gegenwart von Palladiumschwarz oder p-Chinon rot (Bildung von Benzochinon-(1.4)-methylimid-[4-dimethylamino-anil]) (W., *B.* **48**, 1086). Wird durch Silberoxyd oder Bleidioxyd in Äther zu Benzochinon-(1.4)-methylimid-[4-dimethylamino-anil] und Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin oxydiert (W., *B.* **48**, 1083; vgl. a. W., *B.* **53**, 1317). Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin erhält man, neben Phenolblau, bei der Oxydation von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin mit Silberoxyd in Äther + Pyridin in Gegenwart von geglühtem Natriumsulfat bei —15° (W.). Liefert in Äther bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßriger alkalischer Lösung Phenolblau, in überschüssiges Natriumdicarbonat enthaltender Lösung das Ferrocyanid der Base des Bindschedlergrüns (W.). Wird durch Natriumnitrit in mineralsaurer Lösung oxydiert, in essigsaurer Lösung in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylnitrosamin übergeführt (W.). Bei der Umsetzung mit Triphenylchlormethan in Äther bildet sich bei Lichtabschluß als Hauptprodukt Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-triphenylmethylamin; daneben entsteht ein Salz, das in Triphenylmethan und Benzochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-dimethylimoniumchlorid (s. S. 26) zerfällt (W., DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 897).

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-triphenylmethylamin $C_{35}H_{35}N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Triphenylmethyl und Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin in Benzol in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIELAND, *B.* **48**, 1094). Aus Triphenylchlormethan und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin in Äther unter Ausschluß von Licht (W., DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 898). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). Beginnt von 120° an sich rot zu färben; schmilzt bei 157° zu einer dunkelroten Flüssigkeit; leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Alkohol, unlöslich in Petroläther (W.). — Dissoziiert in Lösungen schon bei tiefer Temperatur (W.). Liefert bei Einw. von verd. Salzsäure Triphenylcarbinol und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin (W.; W., D., A.).

4.4'-Bis-benzalamino-diphenylamin $C_{26}H_{21}N_3 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4)_2NH$ (*S. 112*). F: 184—185° (VERNET, *C.* **1913** I, 2132).

4.4'-Bis-[4-nitro-benzalamino]-diphenylamin $C_{26}H_{19}O_4N_5 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylamin und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2132). — Schwarze, metallglänzende Krystalle (aus Xylol). F: 219°.

4.4'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzalamino]-diphenylamin $C_{28}H_{25}O_4N_3 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_2NH$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylamin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Ziegelrote Krystalle (aus Xylol). F: 207—208°.

4.4'-Bis-dimethylamino-N-acetyl-diphenylamin $C_{18}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin mit Acetanhydrid (WIELAND, *B.* **48**, 1085). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Löst sich in verd. Säuren. — Gibt mit Oxydationsmitteln bei gelindem Erwärmen Bindschedlergrün.

N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-p-phenylendiamin $C_{14}H_{16}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] durch Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 146) oder durch Reduktion mit Natriumsulfid (AGFA, D. R. P. 224499; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 821). — Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 142° (M., M.), 135° (AGFA). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in siedendem Wasser (AGFA).

N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-N-methyl-p-phenylendiamin $C_{17}H_{24}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Durch Kochen von [d-Campher]-β-sulfonsäure-[N-methyl-4-nitro-anilid] mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 147). — Prismen (aus Benzol). F: 109—111°.

N'.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N-methyl-N-benzyl-p-phenylendiamin $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln des Hydrochlorids des N-Methyl-N-benzyl-p-phenylendiamins mit p-Toluolsulfonsäurechlorid und Alkali (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 620). — Schuppen (aus Eisessig). F: 217°.

4-Amino-phenylsulfamidsäure $C_6H_8O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-phenylsulfamidsäure mit Alkali (WEIL, WEISSE, D. R. P. 221301; *C.* **1910** I, 1766; *Frdl.* **10**, 129). — Krystalle. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: WEIL, D. R. P. 283875; *C.* **1915** I, 1103; *Frdl.* **12**, 526.

4-Acetamino-phenylsulfamidsäure $C_8H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kochen von 4-Nitro-acetanilid mit $NaHSO_3$-Lösung (WEIL, WEISSE, D. R. P. 221301; *C.* **1910** I, 1766; *Frdl.* **10**, 129). — Gibt beim Kochen mit Alkali 4-Amino-phenylsulfamidsäure. — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: WEIL, D. R. P. 282958; *C.* **1915** I, 774; *Frdl.* **12**, 234.

4-Benzamino-phenylsulfamidsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] mit $NaHSO_3$-Lösung (WEIL, WEISSE, D. R. P. 221301; *C.* **1910** I, 1766; *Frdl.* **10**, 129).

N'-Nitroso-N.N-dimethyl-N'-[4-dimethylamino-phenyl]-p-phenylendiamin, N-Nitroso-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylamin, 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylnitrosamin $C_{16}H_{20}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2N \cdot NO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin durch Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure (WIELAND, *B.* **48**, 1085). Durch Einleiten von Stickoxyd in eine äther. Lösung von Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-hydrazin (W., *B.* **48**, 1084, 1093). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Benzol und Chloroform. — Gibt mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin und Ammoniak.

Substitutionsprodukte des p-Phenylendiamins.

2.6-Dichlor-1.4-diamino-benzol, 2.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) $C_6H_6N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2$ *(S. 118)*. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 594). — Farblose Tafeln (aus verd. Alkohol). Wird an der Luft braun. — Das Hydrochlorid gibt mit Phosgen in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unterhalb 20° N.N'-Bis-[3.5-dichlor-4-amino-phenyl]-harnstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 268658; *C.* **1914** I, 311; *Frdl.* **11**, 164).

N¹-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) $C_8H_8ON_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von N.N'-Diacetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) mit 1n-NaOH (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 595). — Tafeln (aus Wasser). F: 218°. — Liefert bei der Einw. von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetylimid-(1)-diazid-(4) (Syst. No. 2203).

N⁴-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) $C_8H_8ON_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) und Acetanhydrid in Wasser (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 594). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°. — Liefert bei der Einw. von Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton bei —15° 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-acetylimid-(4)-diazid-(1) (Syst. No. 2203).

N.N'-Diacetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4) $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) mit Acetylchlorid (MORGAN, CLEAGE, *Soc.* **113**, 595). — Krystalle (aus Wasser). F: 254°. — Gibt bei kurzem Kochen mit 1n-NaOH N¹-Acetyl-2.6-dichlor-phenylendiamin-(1.4).

N.N'-Bis-[3.5-dichlor-4-amino-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}ON_4Cl_4 = [H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung des Hydrochlorids des 2.6-Dichlor-phenylendiamins-(1.4) in Gegenwart von Natriumacetat unterhalb 20° (Höchster Farbw., D. R. P. 268658; *C.* **1914** I, 311; *Frdl.* **11**, 164). — Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol

und in verd. Säuren. — Gibt mit Nitrit und Salzsäure eine schwer lösliche gelbe Diazoverbindung. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: H. F., D. R. P. 277528; *C.* **1914** II, 741; *Frdl.* **11**, 1197.

N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-N.N'-diacetyl-2-brom-phenylendiamin-(1.4) $C_{22}H_{13}O_2N_2Br_7 = C_6H_3Br[N(C_6H_2Br_3)\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Bei der Einw. von 8 Mol Brom in Eisessig auf 1 Mol N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, neben wenig N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-2.5-dibrom-phenylendiamin-(1.4) (Motylewski, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 170). — Pulver. F: 220—222°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

3-[2 (oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) $C_{25}H_{19}O_2N_2Br = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot N:C<\begin{matrix}C(C_6H_5):C\cdot C_6H_5\\ CO\text{———}CO\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) in Chloroform (Ruhemann, Naunton, *Soc.* **101**, 47). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 135—140° Diphenylmaleinsäureanhydrid. — $2C_{25}H_{19}O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Erweicht bei 189°; F: 195°.

Dibromid des 3-[2(oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dions-(4.5) $C_{25}H_{19}O_2N_2Br_3$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf 1 Mol 3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) in Chloroform (Ruhemann, Naunton, *Soc.* **101**, 48). — Unbeständige, gelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 3-[2(oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(4.5) und ein x-Bromderivat des 3-[2(oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dions-(4.5) (s. u.).

x-Bromderivat des 3-[2 (oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dions-(4.5) $C_{25}H_{18}O_2N_2Br_2$. *B.* Beim Kochen des Dibromids des 3-[2-(oder 3)-Brom-4-dimethylamino-phenylimino]-1.2-diphenyl-cyclopenten-(1)-dions-(4.5) mit Alkohol (Ruhemann, Naunton, *Soc.* **101**, 48). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 214°.

N.N'-Bis-[2.4.6-tribrom-phenyl]-2.5-dibrom-phenylendiamin-(1.4) $C_{18}H_8N_2Br_8 = C_6H_2Br_2(NH\cdot C_6H_2Br_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf N.N'-Diphenyl-p-phenylendiamin in Eisessig (Motylewski, *Anz. Krakau. Akad.* **1916** [2 A], 171). — Nadeln (aus Eisessig). F: 115,5—116°. Sehr leicht löslich in Eisessig.

2.6-Dibrom-1.4-diamino-benzol, 2.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.4) $C_6H_6N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$ *(S. 119)*. *B.* Durch Kochen von N^4-Acetyl-2.6-dibrom-phenylendiamin-(1.4) mit Salzsäure (Fuchs, *M.* **36**, 120). — F: 138°.

N^4-Acetyl-2.6-dibrom-phenylendiamin-(1.4) $C_8H_8ON_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-p-phenylendiamin und Brom in Eisessig in Gegenwart von Ammoniumacetat (Fuchs, *M.* **36**, 119). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 239° (Zers.). Löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser. — Läßt sich durch Diazotieren und Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Kupfersulfat-Lösung in 3.5-Dibrom-acetanilid überführen.

2-Nitro-1.4-diamino-benzol, 2-Nitro-phenylendiamin-(1.4) $C_6H_7O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 120)*. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) durch Kochen mit Schwefelsäure oder mit einem Gemisch gleicher Volumina Eisessig und konz. Salzsäure (Kym, *B.* **44**, 2923 Anm.). — Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* **107**, 1308.

N^4-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) $C_8H_9O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 121)*. *B.* Zur Bildung aus N.N'-Diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) vgl. Morgan, Cleage, *Soc.* **113**, 591. — Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 188° (M., Cl.). Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* **107**, 1308. — Gibt bei der Behandlung mit Stickstoffsesquioxyd in trocknem Aceton 2-Nitro-benzochinon-(1.4)-acetylimid-(4)-diazid-(1) (Syst. No. 2203) (M., Cl.).

N.N'-Diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) $C_{10}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 121)*. Absorptionsspektrum alkoh. Lösungen: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* **107**, 1308. — Liefert beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 250° N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) (Kym, *B.* **44**, 2923).

N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) $C_{20}H_{13}O_8N_5 = O_2N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylendiamin-(1.4) und 4-Nitro-benzoylchlorid

durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen auf 240—260° (KYM, *B.* **44**, 2923). Durch 15 Minuten langes Erhitzen von N.N'-Diacetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 250° (K.). — Goldgelbe Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). Schmilzt nicht unterhalb 305°. Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin. — Gibt mit rauchender Salpetersäure N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4).

N.N'-Diacetyl-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_{10}H_{10}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (*S. 123*). F: 257° (KYM, *B.* **44**, 2924). — Gibt beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 150—200° N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4).

N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_{20}H_{12}O_{10}N_6 = (O_2N)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) bei Zimmertemperatur (KYM, *B.* **44**, 2924). Durch Erhitzen von N.N'-Diacetyl-2.3-dinitro-phenylendiamin-(1.4) mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 150—200° (K.). — Blaßgelbe Nädelchen (aus wäßr. Aceton). F: 262°. Löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge und wird durch Säuren wieder ausgefällt. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4177).

HN—, NH, N, $>C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$, $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C=N$

N^1-Methyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_7H_8O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N^1-Methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) mit starker Schwefelsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 617). — Grünglänzende, dunkelpurpurfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186—187°. Die gelbe Lösung in verd. Säuren wird beim Zusatz von Wasser rosa, beim Zusatz von Alkali purpurfarben. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Kochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol N-Methyl-2.6-dinitro-anilin.

N^1-Methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_9H_{10}O_5N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N^1-Nitroso-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) oder von N^1-Nitro-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) mit Phenol (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 615, 617). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°.

N^1-Nitroso-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_9H_9O_6N_5 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig auf N.N-Dimethyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin, N-Methyl-N-äthyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin oder auf N-Methyl-N-benzyl-N'-acetyl-p-phenylendiamin in Eisessig (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 614). Aus N^1-Nitro-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (M., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°. — Wird durch rauchende Salpetersäure zu N^1-Nitro-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylen-diamin-(1.4) oxydiert. Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure N-Methyl-2.6-dinitro-anilin. Geht beim Kochen mit Phenol in N^1-Methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) über.

N^1-Nitro-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) $C_9H_9O_7N_5 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf N^1-Nitroso-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **107**, 616). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. — Geht bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in N^1-Nitroso-N^1-methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4) über. Gibt beim Kochen mit Phenol N^1-Methyl-N^4-acetyl-2.6-dinitro-phenylendiamin-(1.4).

2. Diamine $C_7H_{10}N_2$.

1. ***2.3-Diamino-toluol, 3-Methyl-phenylendiamin-(1.2), vic.-o-Toluylendiamin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 123*). *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-2-amino-toluol mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1081). — F: 63—64°. — Gibt beim Kochen mit Ameisensäure 4-Methyl-benzimidazol.

CH_3, $\cdot NH_2$, $\cdot NH_2$

5-Nitro-2.3-diamino-toluol $C_7H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-2-amino-toluol mit Natriumsulfid in siedendem verdünntem Alkohol (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1674). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 6-Nitro-4-methyl-benztriazol. Liefert beim Kochen mit Ameisensäure 6-Nitro-4-methyl-benzimidazol, mit Eisessig 6-Nitro-2.4-dimethyl-benzimidazol. Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160—170° 6-Nitro-4-methyl-benzimidazolon (Syst. No. 3567).

5-Nitro-2.3-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-diamino-toluol und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (KYM, RINGER, *B.* **48**, 1674). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig und in heißem Alkohol. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure 6-Nitro-2.4-dimethyl-benzimidazol.

2. ***2.4-Diamino-toluol, 4-Methyl-phenylendiamin-(1.3), asymm.-m-Toluylendiamin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 124)*. *Darst.* durch Reduktion von 2.4-Dinitro-toluol mit Eisenpulver und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad: Organic Syntheses **11** [New York 1931], S. 32. — Kp: 292°; Kp_8: 148—150° (Org. Synth.). Capillarer Aufstieg der wäßr. Lösung in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 368. — Bei der Einw. von Nitrobenzol auf ein Gemisch aus 2.4-Diamino-toluol und seinem Hydrochlorid bei 160° entsteht ein brauner Acridinfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 258560; *C.* **1913** I, 1557; *Frdl.* **11**, 265). Bei der Oxydation eines Gemisches von salzsaurem o-Toluidin und salzsaurem 2.4-Diamino-toluol mit Natriumdichromat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$-Lösung entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{17}O_6N_3S_2$ (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* **44**, 3177). — Über die Giftwirkung des 2.4-Diamino-toluols vgl. G. JOACHIMOGLU in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1099. Über Verwendung von 2.4-Diamino-toluol vgl. A. KREBSER in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. X [Berlin-Wien 1932], S. 41; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 390. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 275896; *C.* **1914** II, 369; *Frdl.* **12**, 343; zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 221493, 229154, 295254; *C.* **1910** I, 1855; **1911** I, 107; **1917** I, 41; *Frdl.* **10**, 293, 294; **12**, 924; zum Färben von Pelzen: AGFA, D. R. P. 276762; *C.* **1914** II, 550; *Frdl.* **12**, 545.

CH_3 / C_6H_3 / $\cdot NH_2$ / NH_2

$C_7H_{10}N_2 + 2HBr + 2AuBr_3$. Braune Krystalle (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 399). — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + TeBr_4$. Rote trikline Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 190). — $C_7H_{10}N_2 + PdCl_2$. Goldgelbe Krystalle (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 162). — $C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PdCl_2$. Braunes Pulver (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 144). — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 329). — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Tiefrote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 420).

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-anilino-anil]-(4) $C_{19}H_{18}N_4$, Formel I bezw. Formel II. *B.* Aus 4-Nitroso-diphenylamin *(Hptw. Bd. XII, S. 207)* und 2.4-Diamino-toluol bei Gegenwart von etwas Essigsäure in Alkohol bei 60° (KEHRMANN, *B.* **50**, 560).

I. $HN{:}C_6H_2(CH_3)(NH_2){:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ II. $H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N{:}C_6H_4{:}N\cdot C_6H_5$

— $C_{19}H_{18}N_4 + HCl$. Dunkelblaues Krystallpulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Blau in Rot übergeht. Färbt tannierte Baumwolle indigoblau.

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4) $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4'-Nitroso-4-acetamino-diphenylamin (S. 30) und 2.4-Diamino-toluol bei Gegenwart von etwas Essigsäure in Alkohol bei 30° (KEHRMANN, *B.* **50**, 560). — $C_{21}H_{21}ON_5 + HCl$. Dunkelblaues Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über Grün und Blau in Rot übergeht. Färbt tannierte Baumwolle indigoblau.

$HN{:}C_6H_2(CH_3)(NH_2){:}N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

4-Amino-2-methylamino-toluol $C_8H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 129)*. Überführung in einen Acridinfarbstoff durch Verschmelzen des Hydrochlorids mit 2-Amino-4-formamino-toluol: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

4-Amino-2-dimethylamino-toluol $C_9H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 129)*. Überführung in einen Acridinfarbstoff durch Verschmelzen des Hydrochlorids mit 2-Amino-4-formamino-toluol: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

4-Amino-2-äthylamino-toluol $C_9H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C_2H_5$ *(S. 130)*. Überführung in Acridinfarbstoffe durch Verschmelzen des Hydrochlorids mit N-Formyl-m-phenylendiamin oder mit N.N'-Diformyl-m-phenylendiamin: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

2-Amino-4-äthylamino-toluol $C_9H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 130)*. Bei der Oxydation eines Gemisches von 2-Amino-4-äthylamino-toluol und 5-Amino-2-äthylamino-toluol mit Natriumdichromat und Essigsäure entsteht ein Safraninfarbstoff (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 287271; *C.* **1915** II, 773; *Frdl.* **12**, 236).

2-Amino-4-butylamino-toluol $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-butylamino-toluol mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **115**, 176). — Nadeln (aus Äther). F: 53°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, schwer in Wasser.

2-Amino-4-α-naphthylamino-toluol $C_{17}H_{16}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Verwendung zur Herstellung eines Schwefelfarbstoffs: AGFA, D. R. P. 295254; *C.* **1917** I, 41; *Frdl.* **12**, 925.

2-Amino-4-formamino-toluol $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CHO$ *(S. 133)*. Verwendung zur Herstellung von Acridinfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

2.4-Bis-formamino-toluol, N.N'-Diformyl-asymm.-m-toluylendiamin $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CHO)_2$ *(S. 133)*. Überführung in einen Acridinfarbstoff durch Verschmelzen mit salzsaurem N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin: AGFA, D. R. P. 292848; *C.* **1916** II, 246; *Frdl.* **13**, 368.

2-Amino-4-acetamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 133)*. F: 161—162° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1463). — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 263—264°.

4-Dimethylamino-2-acetamino-toluol $C_{11}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 133)*. Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 5-Nitro-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **97**, 2651).

4-Acetamino-2-chloracetamino-toluol $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Amino-4-acetamino-toluol und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1463). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230—231° (unter schwacher Zersetzung). Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol.

2-Amino-4-[butyl-acetyl-amino]-toluol $C_{13}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-acetylbutylamino-toluol mit Zinn und konz. Salzsäure (REILLY, HICKINBOTTOM, *Soc.* **115**, 176). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 98—99°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

4-Amino-2-[methyl-benzoyl-amino]-toluol $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-o-toluidin durch Benzoylierung, Nitrierung und Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* **1917** I, 717; *Frdl.* **13**, 486). — Nadeln. F: 167°. — Wird zur Darstellung eines Azofarbstoffs verwendet.

[5-Amino-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-harnstoff beim Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1464). — Spieße (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 199—200°, wird wieder fest und schmilzt nicht mehr bis 280°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform und Aceton. — $C_8H_{11}ON_3 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht beim Erhitzen, schmilzt aber nicht bis 280°. Löslich in Wasser und Methanol, schwer löslich in heißem absolutem Alkohol.

[5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-4-acetamino-toluol und Natriumcyanat in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1463). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 240°, erstarrt wieder und schmilzt nicht mehr bis 280°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

[5-Chloracetamino-2-methyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [5-Amino-2-methyl-phenyl]-harnstoff und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1464). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225° (Zers.); die Schmelze färbt sich rasch gelb. Leicht löslich in heißem Eisessig. — Spaltet beim Kochen mit verd. Natronlauge Chlor ab.

5-Amino-2-methyl-anilinoessigsäure, N-[5-Amino-2-methyl-phenyl]-glycin $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-glycin mit Zinn und konz. Salzsäure (POLLAK, *J. pr.* [2] **91**, 293). — $C_9H_{12}O_2N_2 + HCl$. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther.

2.4-Bis-[3-oxy-naphthoyl-(2)-amino]-toluol $C_{29}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Diamino-toluol und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) durch Einw. von Phosphortrichlorid in siedendem Toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Nadeln (aus Eisessig). F: 261—262°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Xylol. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

x.x-Diamino-x.x-dimethyl-diphenylamin aus 2.4-Diamino-toluol $C_{14}H_{17}N_3 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)]_2NH$. *B.* Aus 2.4-Diamino-toluol und salzsaurem 2.4-Diamino-toluol bei 200° (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3209). — Blättchen (aus Benzol). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Bis-x.x-acetamino-x.x-dimethyl-diphenylamin $C_{18}H_{21}O_2N_3 = [CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)]_2NH$. *B.* Aus x.x-Diamino-x.x-dimethyl-diphenylamin (s. o.) und Acetanhydrid (ULLMANN, SCHMID, *B.* **43**, 3209). — Krystalle. F: 247°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

5-Brom-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol $C_{11}H_{15}ON_2Br = CH_3 \cdot C_6H_2Br[N(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 140)*. *B.* Man fügt Natriumnitrit-Lösung bei 80° zu einer mit Cuprochlorid versetzten Lösung von 5-Amino-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol in Bromwasserstoffsäure (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **97**, 2651).

3.5.6-Tribrom-2.4-diamino-toluol $C_7H_7N_2Br_3 = CH_3 \cdot C_6Br_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5.6-Tribrom-2.4-dinitro-toluol oder von 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-amino-toluol mit Eisenpulver und 70%iger Essigsäure (BLANKSMA, *C.* **1914** I, 971). — F: 180° (Zers.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, siedendem Alkohol und Benzol.

5-Nitro-2.4-diamino-toluol $C_7H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(NH_2)_2$ *(S. 141)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243124; *C.* **1912** I, 622; *Frdl.* **10**, 868; zum Färben von Pelzen, Haaren oder Federn: AGFA, D. R. P. 255858; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* **11**, 739.

5-Nitro-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol $C_{11}H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)[N(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Dimethylamino-2-acetamino-toluol mit Salpeterschwefelsäure (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **97**, 2650). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

5-Nitro-2.4-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 141)*. *B.* {Beim Eintragen von 2.4-Bis-acetamino-toluol .... (LADENBURG, *B.* **8**, 1211}; vgl. MARON, SALZBERG, *B.* **44**, 3004). — F: 250—251°.

3.5-Dinitro-2.4-diamino-toluol $C_7H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 142)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-toluol bei 160° (BLANKSMA, *R.* **29**, 415) und auf 2.4-Dibrom-3.5-dinitro-toluol bei 150° (B., *C.* **1913** I, 393). Aus 3.4.5-Trinitro-2-methoxy-toluol und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (B., *R.* **29**, 411). — F: 254° (B., *R.* **29**, 412), 255° (B., *C.* **1913** I, 393).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 und NO_2 rechts, O_2N links, NH_2 unten]

3.5-Dinitro-2.4-bis-methylamino-toluol $C_9H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(NH \cdot CH_3)_2$ *(S. 142)*. *B.* Aus 2.4-Dichlor-3.5-dinitro-toluol und 4 Mol Methylamin in Alkohol bei 160° (BLANKSMA, *R.* **29**, 415). Aus 3.4.5-Trinitro-2-methoxy-toluol und 4 Mol Methylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (B., *R.* **29**, 413). — F: 168°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) 3.5-Dinitro-2.4-bis-methylnitramino-toluol.

3.5-Dinitro-2.4-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-diamino-toluol und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *R.* **29**, 412). — Schmilzt nicht bis 300°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.5-Dinitro-2.4-bis-methylnitramino-toluol $C_9H_{10}O_8N_6 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2[N(NO_2) \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-bis-methylamino-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* **29**, 413). — Krystalle. F: 169°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

3. ***2.5-Diamino-toluol, 2-Methyl-phenylendiamin-(1.4), p-Toluylendiamin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 144)*. Gibt bei der Einw. von Chlorkalk Toluchinon-bis-chlorimid (ORLOW, Ж. **42**, 941; *C.* **1910** II, 1761).

CH_3, NH_2, H_2N

5-Amino-2-äthylamino-toluol $C_9H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 145)*. Bei der Oxydation eines Gemisches von 5-Amino-2-äthylamino-toluol und 2-Amino-4-äthylamino-toluol mit Natriumdichromat und Essigsäure entsteht ein Safraninfarbstoff (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 287271; *C.* **1915** II, 773; *Frdl.* **12**, 236).

5-Amino-2-acetamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 146)*. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-acetamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1399).

2-Amino-5-acetamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 146)*. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-acetamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1400).

2.5-Bis-acetamino-toluol, N.N'-Diacetyl-p-toluylendiamin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 146)*. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 2.5-Diamino-toluol oder dessen Monoacetylderivate in wäßr. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1398, 1399, 1400). — Bräunliche Krystalle. — Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,47) in Eisessig 4-Nitro-2.5-bis-acetamino-toluol.

2-Amino-5-[äthyl-benzoyl-amino]-toluol $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-m-toluidin durch Benzoylieren, Nitrieren und Reduzieren (BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* **1917** I, 717; *Frdl.* **13**, 486). — Nadeln. F: 104°. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

5-Amino-2-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-toluol $C_{15}H_{18}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 148)*. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: AGFA, D. R. P. 249198; *C.* **1912** II, 398; *Frdl.* **11**, 393.

4-Chlor-2.5-diamino-toluol $C_7H_9N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NH_2)_2$ *(S. 148)*. *B.* Bei der Reduktion von 5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-dioxim (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 353) mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (KEHRMANN, *B.* **48**, 2028).

4-Nitro-2.5-diamino-toluol $C_7H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-2.5-bis-acetamino-toluol mit alkoh. Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1398). — Rote bis dunkelgrüne, bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 173° (MOR., MI.). Absorptionsspektrum in Alkohol: MOR., MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1308. — Liefert mit salpetriger Säure und Chlorwasserstoff-Eisessig oder mit Methylnitrit und alkoh. Salzsäure 4-Nitro-3-amino-toluol-diazoniumchlorid-(6) und 4-Nitro-toluol-bis-diazoniumchlorid-(2.5) (MOR., MI.).

CH_3, NH_2, H_2N, NO_2

4-Nitro-2.5-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Nitrieren von 2.5-Bis-acetamino-toluol mit Salpetersäure (D: 1,47) in Eisessig (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 1398). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 258° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. ***2.6-Diamino-toluol, 2-Methyl-phenylendiamin-(1.3), vic.-m-Toluylendiamin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 148)*. Bei der Einw. von Nitrobenzol auf ein mit Anilin verdünntes Gemisch von 2.6-Diamino-toluol und salzsaurem 2.6-Diamino-toluol in Gegenwart von etwas Eisenchlorid entsteht ein brauner Acridinfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 258560; *C.* **1913** I, 1557; *Frdl.* **11**, 265).

CH_3, H_2N, NH_2

3.5-Dinitro-2.6-diamino-toluol $C_7H_8O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-toluol durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Hellbraune Krystalle. F: 298°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3.5-Dinitro-2.6-bis-methylamino-toluol $C_9H_{12}O_4N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-3.5-dinitro-toluol durch Erhitzen mit Methylamin in Alkohol auf 150° (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Orangerote Krystalle. F: 216°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol.

3.5-Dinitro-2.6-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von 3.5-Dinitro-2.6-diamino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1913** I, 393). — Krystalle. Verkohlt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

5. ***3.4 - Diamino - toluol, 4 - Methyl - phenylendiamin - (1.2), asymm. o - Toluylendiamin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 148)*. — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + 2AuBr_3$. Braune Krystalle (Gutbier, Huber, *Z. anorg. Ch.* **85**, 399). — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + TeBr_4$. Rote Blättchen (G., Flury, *Z. anorg. Ch.* **86**, 191). — $C_7H_{10}N_2 + PdCl_2$. Goldgelbe Blättchen (G., Fellner, *Z. anorg. Ch.* **95**, 162). — $C_7H_{10}N_2 + PdBr_2$. Hellbraune Blättchen (G., Fe., *Z. anorg. Ch.* **95**, 165). — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Blättchen (G., Mehler, *Z. anorg. Ch.* **89**, 329). — $C_7H_{10}N_2 + PtCl_2$. Grünlichgelbe hygroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Ostromysslenski, Bergman, Ж. **42**, 618; *B.* **43**, 2770). Nimmt im Sonnenlicht eine hellere Färbung an. Einw. von schwefliger Säure und von Sulfiten: O., B. — $C_7H_{10}N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., Rausch, *J. pr.* [2] **88**, 420).

CH_3 · NH_2 · NH_2

3-Amino-4-butylamino-toluol $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-butylamino-toluol mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **115**, 177). — Färbt sich rasch dunkelblau, zuletzt fast schwarz. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Oxydationsmitteln intensive Farbenreaktionen. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl$. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

4′-Chlor-6-amino-3-methyl-diphenylamin (?) $C_{13}H_{13}N_2Cl = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4′-Chlor-4-methyl-hydrazobenzol beim Erhitzen mit Alkohol auf 144° oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (Wieland, *B.* **48**, 1110, 1111 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. — Gibt in saurer Lösung mit Brom eine rote Färbung.

4-Amino-3-acetamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-acetamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **103**, 1400). — Krystallaggregate (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 95°. — Spaltet beim Umkrystallisieren aus Benzol oder Petroläther Wasser ab. Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 1-Acetyl-6-methyl-benztriazol (Syst. No. 3804).

3-Amino-4-acetamino-toluol $C_9H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 157)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-acetamino-toluol mit Eisen und Essigsäure (Maron, Salzberg, *B.* **44**, 3002, 3004; Morgan, Micklethwait, *Soc.* **103**, 1397). — Nadeln. F: 131—132° (Ma., S.). Zum Schmelzpunkt vgl. a. Mo., Mi.; Phillips, *Soc.* **1931**, 1148. — Gibt bei 3—4-stdg. Erhitzen auf 200—210° 2.5-Dimethyl-benzimidazol; beim Erhitzen unter anderen Bedingungen tritt daneben 3.4-Diamino-toluol auf (Ma., S.).

3.4-Bis-acetamino-toluol, N.N′-Diacetyl-asymm.-o-toluylendiamin $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 157)*. *B.* Aus 3-Amino-4-acetamino-toluol und Essigsäureanhydrid in Benzol (Maron, Salzberg, *B.* **44**, 3004).

3-Amino-4-[butyl-acetyl-amino]-toluol $C_{13}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-butylacetylamino-toluol mit Eisen und Essigsäure in 70%igem Alkohol bei 30° (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **115**, 178). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Petroläther. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° 1-Butyl-2.5-dimethyl-benzimidazol.

3-Acetamino-4-[butyl-acetyl-amino]-toluol $C_{15}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Amino-4-butylamino-toluol mit Acetanhydrid (Reilly, Hickinbottom, *Soc.* **115**, 177). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther oder aus verd. Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Amino-3-benzamino-toluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-benzamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **103**, 1403). — Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus Benzin). F: 158°. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 1-Benzoyl-6-methyl-benztriazol.

3-Amino-4-benzamino-toluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 158)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-benzamino-toluol mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Alkohol (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **103**, 1403). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 193—194°.

2.5-Bis-[2-amino-4-methyl-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. 2.5-Bis-[2-amino-4-methyl-anilino]-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester $C_{26}H_{32}O_4N_4 = [CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:]_2C_6H_6(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $[CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH]_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit 3.4-Diamino-toluol in Eisessig + Alkohol (Liebermann, *A.* **404**, 299; vgl. dazu Kauffmann, *B.* **48**, 1268). — Nadeln. F: 254° (L.).

4-Amino-3-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-benzolsulfamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 122). — Nadeln (aus Benzol). F: 134—135°. — Liefert mit salpetriger Säure 1-Benzolsulfonyl-6-methyl-benztriazol.

3-Amino-4-benzolsulfamino-toluol $C_{13}H_{14}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 162)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-benzolsulfamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, SCHARFF, *Soc.* **105**, 119). — F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther. — Liefert mit salpetriger Säure 1-Benzolsulfonyl-5-methyl-benztriazol.

3-Amino-4-p-toluolsulfamino-toluol $C_{14}H_{16}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-toluol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2698). — Nadeln. F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Gibt mit salpetriger Säure 1-p-Toluolsulfonyl-5-methyl-benztriazol. — $C_{14}H_{16}O_2N_2S + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich gegen 170°. Leicht löslich in Wasser.

3-Amino-4-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-toluol $C_{15}H_{18}O_2N_2S = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-toluol (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2699). — Nadeln. F: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Äther.

3-Amino-4-[di-p-toluolsulfamino]-toluol $C_{21}H_{22}O_4N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[di-p-toluolsulfamino]-toluol mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung (ULLMANN, GROSS, *B.* **43**, 2699). — Nadeln. F: 192°. Leicht löslich in Aceton und Amylalkohol, schwer in Alkohol und Äther.

6. ***2.1¹-Diamino-toluol, 2-Amino-benzylamin*** $C_7H_{10}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Diäthyl-[2-amino-benzyl]-amin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Diäthyl-[2-nitro-benzyl]-amin mit Zink oder Eisen in essigsaurer Lösung (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 339). — Kp_{42}: 153—155°. — Monopikrat. Orangegelbe Krystalle. F: 143—144°. — Dipikrat. Gelbe Krystalle. F: 135°.

Diäthyl-[2-pikrylamino-benzyl]-amin $C_{17}H_{19}O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyl-[2-amino-benzyl]-amin und Pikrylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 339, 340). — Schwarze Krystalle. F: 131°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schwer löslich in wäßr. Natronlauge, leicht in alkoh. Natronlauge und alkoh. Ammoniak; die Lösungen sind orangefarben. Leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure. — Färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle orangegelb. — Pikrat. F: 208°.

N-[2-Benzalamino-benzyl]-4-chlor-anilin $C_{20}H_{17}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 168)*. Spaltet bei Behandlung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium in alkoh. Kalilauge alles Chlor als HCl ab (BUSCH, STÖVE, *B.* **49**, 1069).

[6-Nitro-2-amino-benzyl]-anilin $C_{13}H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [2.6-Dinitro-benzyl]-anilin mit Schwefelammonium in siedendem verdünntem Alkohol (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 260). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 143° bis 144°. — Liefert mit salpetriger Säure Phenyl-nitro-dihydrobenzotriazin

$O_2N \cdot C_6H_3 \langle {CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5 \atop N{=\!=}N} \rangle$ (Syst. No. 3804).

[6-Nitro-2-benzalamino-benzyl]-anilin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [6-Nitro-2-amino-benzyl]-anilin und Benzaldehyd in heißem Alkohol (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 261). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 2-Phenyl-1-benzoyl-4-nitro-dihydroindazol(?) (Syst. No. 3470) (R., *Bl.* [4] **19**, 264).

N-[6-Nitro-2-amino-benzyl]-acetanilid $C_{15}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-[2.6-Dinitro-benzyl]-acetanilid mit Schwefelammonium in siedendem verdünntem Alkohol (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 263). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160—161°.

N-[6-Nitro-2-acetamino-benzyl]-acetanilid $C_{17}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-[6-Nitro-2-amino-benzyl]-acetanilid mit Acetanhydrid (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 263). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147°.

N-[6-Nitro-2-amino-benzyl]-benzanilid $C_{20}H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-[2.6-Dinitro-benzyl]-benzanilid mit Schwefelammonium in siedendem verdünntem Alkohol (REICH, GHAZARIAN, *Bl.* [4] **19**, 264). — Nicht ganz rein erhalten. Gelbe Krystalle. F: 134—136°.

7. ***3.1¹-Diamino-toluol, 3-Amino-benzylamin*** $C_7H_{10}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Diäthyl-[3-amino-benzyl]-amin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Diäthyl-[3-nitro-benzyl]-amin mit Zink oder Eisen in essigsaurer Lösung (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 339). — Kp_{42}: 167—168°. — Monopikrat. Orangerote Krystalle. F: 142°. — Dipikrat. Gelbe Krystalle. F: 148°.

[3-Amino-benzyl]-anilin $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 174)*. *B.* {Durch Reduktion .... PURGOTTI, MONTI, *G.* **30** II, 258}; v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3956). — F: 63°.

8. ***4.1¹-Diamino-toluol, 4-Amino-benzylamin*** $C_7H_{10}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$.

Diäthyl-[4-amino-benzyl]-amin, [4-Amino-benzyl]-diäthylamin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 175)*. *B.* Durch Reduktion von Diäthyl-[4-nitro-benzyl]-amin mit Zink oder Eisen in essigsaurer Lösung (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 339). — Kp_{42}: 165—166°. — Monopikrat. Orangerote Krystalle. F: 109—110°. — Dipikrat. Gelbe Krystalle. F: 130°.

Diäthyl-[4-pikrylamino-benzyl]-amin $C_{17}H_{19}O_6N_5 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthyl-[4-amino-benzyl]-amin und Pikrylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in alkoh. Lösung (NOELTING, KREGCZY, *Bl.* [4] **19**, 340). — Orangefarbige Krystalle. F: 102—103°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Mineralsäuren und Essigsäure, löslich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien und in Ammoniak. — Färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle goldgelb. — Pikrat. F: 183°.

[4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 175)*. *B.* Zur Bildung aus Dimethylanilin, p-Toluidin und Anhydroformaldehyd-p-toluidin vgl. v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3955. — Farblose Krystalle (aus absol. Alkohol). — Wird bei Einw. sehr geringer Mengen Säuren oberflächlich gelb, bei Einw. größerer Mengen Säure wieder farblos. Spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure geringe Mengen p-Toluidin ab. Liefert bei der Einw. von Bromcyan p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamid und geringere Mengen N-[4-Methylcyanamino-benzyl]-N-cyan-p-toluidin. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. F: 186—187°. Wird beim Erhitzen auf 100° oder beim Erwärmen der wäßr. Lösung rotgelb, bei Behandlung mit konz. Salzsäure wieder farblos.

Hydroxymethylat des [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidins $C_{17}H_{24}ON_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. — $C_{17}H_{23}N_2\cdot Cl + HCl$. *B.* Aus dem Chlormethylat des N-[4-Dimethylamino-benzyl]-acet-p-toluidids (s. u.) bei wiederholtem Eindampfen mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3964). Sehr hygroskopisches Pulver. F: 177°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{23}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. F: 199°. Sehr wenig löslich in Wasser.

[4-Diäthylamino-benzyl]-p-toluidin $C_{18}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 175)*. *B.* {Man löst .... salzsaures p-Toluidin .... (Höchster Farbw., D. R. P. 108064; *C.* **1900** I, 1112; *Frdl.* **5**, 86}; v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3955). — Wird bei Einw. sehr geringer Mengen Säuren oberflächlich gelb, bei Einw. größerer Säuremengen wieder farblos.

Hydroxymethylat des N-[4-Dimethylamino-benzyl]-acet-p-toluidids $C_{19}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin durch Acetylieren und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3959, 3963). — Chlorid $C_{19}H_{25}ON_2\cdot Cl$. F: 188°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Jodid $C_{19}H_{25}ON_2\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{25}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelb. F: 210° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

Jodessigsäure-[4-acetamino-benzylamid] $C_{11}H_{13}O_2N_2I = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2I$. *B.* Aus Chloressigsäure-[4-acetamino-benzylamid] *(Hptw., S. 176)* und Natriumjodid in absol. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 687). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 205—206° (korr.; Zers.). In der Kälte schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

4-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-benzyl-p-toluidid] $C_{23}H_{23}O_3N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Umsetzung von [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Alkali in wäßr. Aceton (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3962). — Tiefrote Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren geringe Mengen 4-Nitro-benzoesäure ab. — Hydrochlorid. F: 65—66° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. — $2C_{23}H_{23}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 153—154°.

Hydroxymethylat des Benzoesäure-[4-dimethylamino-benzyl-p-toluidids] $C_{24}H_{28}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{24}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.*

Aus [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin durch Benzoylieren und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3959, 3963). F: 150—151°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Hydroxymethylat des 4-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-benzyl-p-toluidids] $C_{24}H_{27}O_4N_3$ = $(CH_3)_2N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. — Jodid $C_{24}H_{26}O_3N_3\cdot I$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-benzyl]-p-toluidid und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3963). F: 120—121°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

N-p-Tolyl-N-[4-dimethylamino-benzyl]-harnstoff $C_{17}H_{21}ON_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamid mit Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3961). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178—179°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Säuren teilweise unter Bildung von [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin verseift. — $2C_{17}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Flocken. F: 169°.

p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamid, N-[4-Dimethylamino-benzyl]-N-cyan-p-toluidin $C_{17}H_{19}N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3959). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol zu 6%, in kaltem Alkohol zu 0,6%. — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure N-p-Tolyl-N-[4-dimethylamino-benzyl]-harnstoff. Gibt bei weiterer Einw. von Bromcyan N-[4-Methylcyanamino-benzyl]-N-cyan-p-toluidin. — $C_{17}H_{19}N_3 + HCl$. Blättchen. F: 165°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Chloroplatinat. F: 116—118°. Fast unlöslich in Wasser. Läßt sich nicht umkrystallisieren.

Hydroxymethylat des p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamids $C_{18}H_{23}ON_3$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. — Jodid $C_{18}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Aus p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamid und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3963). Schmilzt unter Abspaltung von Methyljodid bei 95—100°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Chloressigsäure-[4(?)-ureido-benzylamid] $C_{10}H_{12}O_2N_3Cl$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenylharnstoff und N-Oxymethyl-chloracetamid in konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2442). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (bei langsamem Erhitzen). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in heißem Essigester, fast unlöslich in heißem Toluol und Aceton.

N-[4-Methylcyanamino-benzyl]-N-cyan-p-toluidin $C_{17}H_{16}N_4$ = $NC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Bromcyan auf p-Tolyl-[4-dimethylamino-benzyl]-cyanamid oder auf [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3959, 3960). — F: 140°. Schwer löslich in Alkohol.

β-Naphthalinsulfonsäure-[4-dimethylamino-benzyl-p-toluidid] $C_{26}H_{26}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin und β-Naphthalinsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali in wäßr. Aceton (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3959). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. — Hydrochlorid. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

9. ***Derivate eines Aminobenzylamins*** $C_7H_{10}N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ ***mit unbekannter Stellung der kernständigen Aminogruppe.***

Isoamyl-bis-[x-amino-benzyl]-amin $C_{19}H_{27}N_3$ = $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Durch Reduktion von Isoamyl-bis-[x-nitro-benzyl]-amin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 467) mit Zinn und konz. Salzsäure unter Zusatz von Eisessig (ISHIZAKA, *B.* 47, 2459). — Hydrochlorid. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

Isoamyl-bis-[x-acetamino-benzyl]-amin $C_{23}H_{31}O_2N_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus Isoamyl-bis-[x-amino-benzyl]-amin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (ISHIZAKA, *B.* 47, 2459). — $2C_{23}H_{31}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. Zersetzt sich von 150° an. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3. Diamine $C_8H_{12}N_2$.

1. ***2.4-Diamino-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-phenylendiamin-(1.3)*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

C_2H_5 / $\cdot NH_2$ / NH_2

1²-Chlor-2.4-diamino-1-äthyl-benzol, 4-[β-Chlor-äthyl]-phenylendiamin-(1.3) $C_8H_{11}N_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-amino-1-[β-chlor-äthyl]-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* 46, 3052). — $C_8H_{11}N_2Cl + 2HCl$. Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 256°.

2. *2.1²-Diamino-1-äthyl-benzol, β-[2-Amino-phenyl]-äthylamin, 2-Amino-β-phenäthylamin* $C_8H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

2-Methylamino-1²-dimethylamino-1-äthyl-benzol, Dimethyl-[2-methylamino-β-phenäthyl]-amin $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-cyanamid beim Erhitzen mit 4 Tln. konz. Salzsäure auf 150° (v. BRAUN, *B.* **51**, 99). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15}: 138—139°. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). F: 218°. Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 165—166°. Schwer löslich in Alkohol.

Methyl-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-cyanamid $C_{12}H_{17}N_3 = NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Bromcyan auf 1-Methyl-indolin und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Dimethylamin in Benzol bei 70° im Einschlußrohr (v. BRAUN, *B.* **51**, 98). — Hellgelbes Öl. Kp_{16}: 175—178°. Fluoresciert in alkoh. Lösung hellgrün. — Gibt beim Erhitzen mit 4 Tln. konz. Salzsäure auf 150° Dimethyl-[2-methylamino-β-phenäthyl]-amin. — $2C_{12}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 144°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[2-methylcyanamino-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}ON_3 = NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}N_3 \cdot I$. *B.* Aus Methyl-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-cyanamid und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **51**, 99). F: 170°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

N-Methyl-N'-phenyl-N-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{23}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyl-[2-methylamino-β-phenäthyl]-amin und Phenylsenföl (v. BRAUN, *B.* **51**, 99). — F: 110°. Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

1²-Dimethylamino-2-methylnitrosamino-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-(β-dimethylamino-äthyl)-phenyl]-nitrosamin $C_{11}H_{17}ON_3 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyl-[2-methylamino-β-phenäthyl]-amin und salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **51**, 99). — Gelbes Öl. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. F: 139°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3. *4.1²-Diamino-1-äthyl-benzol, β-[4-Amino-phenyl]-äthylamin, 4-Amino-β-phenäthylamin* $C_8H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-β-phenäthylamin mit Zinn und Salzsäure (JOHNSON, GUEST, *Am. Soc.* **32**, 769; EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2434; P., Ж. **48**, 13; *C.* **1922** III, 1304). Aus Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol und nachfolgendes Eindampfen (J., G., *Am.* **43**, 316) oder durch Kochen mit Eisen und verd. Essigsäure und Eindampfen der alkalisch gemachten Lösung (MARON, D. R. P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 904). — Öl (J., G., *Am.* **43**, 317). Nadeln (aus Benzol); F: 62—63°; sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, löslich in Benzol (M.). — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl$. Schwach bräunliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 296° (Zers.) (E., P.; P.). Das von J., G. (*Am.* **43**, 317) beschriebene Monohydrat dieses Salzes konnte weder von E., P.; P. noch von v. BRAUN, BLESSING (*B.* **56**, 2157) wieder erhalten werden. — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Hat keinen Schmelzpunkt (J., G.). — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 223—224° (Zers.) (J., G.).

4-Amino-1²-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{10}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Acetyl-[4-nitro-β-phenäthylamin] (Ergw. Bd. XI/XII, S. 478) mit Aluminiumamalgam in verd. Alkohol (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 317). — Sirup. — $C_{10}H_{14}ON_2 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 191—192°. Sehr leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol.

4.1²-Bis-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.1²-Diamino-1-äthyl-benzol und Essigsäureanhydrid in Benzol (MARON, D. R. P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 904). — F: 190—192°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Leicht löslich in Säuren. — Gibt bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung 3-Nitro-4.1²-bis-acetamino-1-äthyl-benzol.

4-Amino-1²-benzamino-1-äthyl-benzol $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*S. 177*). *B.* {Aus Benzoyl-[β-(4-nitro-phenyl)-äthylamin] .... (BARGER, WALPOLE, *Soc.* **95**, 1722}; KING, *Soc.* **107**, 225). — Säulen oder Tafeln (aus Essigester). F: 133,5—134,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und in siedendem Alkohol, sehr wenig in heißem Benzol. — $C_{15}H_{16}ON_2 + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 283—285° (korr.; Zers.). — $2C_{15}H_{16}ON_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 278—279° (korr.; Zers.). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser.

4-Acetamino-1²-benzamino-1-äthyl-benzol $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 209,5—210,5° (korr.) (KING, *Soc.* **107**, 226). Löslich in 12 Tln. siedendem Alkohol.

1²-Acetamino-4-[4-nitro-benzamino]-1-äthyl-benzol $C_{17}H_{17}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1²-acetamino-1-äthyl-benzol und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Benzol (MARON, D. R. P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 904). — F: 280—281°. Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Benzol und Wasser.

3-Nitro-4.1²-bis-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 4.1²-Bis-acetamino-1-äthyl-benzol in schwefelsaurer Lösung (MARON, D. R. P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 904). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 149—150°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol.

3-Nitro-1²-acetamino-4-[4-nitro-benzamino]-1-äthyl-benzol $C_{17}H_{16}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von 1²-Acetamino-4-[4-nitro-benzamino]-1-äthyl-benzol mit 90%iger Salpetersäure bei 0° (MARON, D. R. P. 294085; *C.* **1916** II, 706; *Frdl.* **13**, 904). — F: 243—244°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Eisessig.

4. ***1¹.2¹-Diamino-1.2-dimethyl-benzol, ω.ω'-Diamino-o-xylol, o-Xylylendiamin*** $C_8H_{12}N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH_2)_2$.

N.N'-Diisoamyl-o-xylylendiamin $C_{18}H_{32}N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus 2-Isoamyl-dihydroisoindol-bromisoamylat (Syst. No. 3061) beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2317). — Kp_{12}: 210°.

N.N'-Di-o-tolyl-o-xylylendiamin $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ *(S. 180)*. Gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd und konz. Salzsäure die Verbindung $C_6H_4{<}{CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \atop CH_2 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)}{>}CH_2$ (Syst. No. 3470); reagiert analog mit Benzaldehyd (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2314).

N.N'-Dibenzyl-o-xylylendiamin $C_{22}H_{24}N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzyl-dihydroisoindol-brombenzylat mit Ammoniak auf 200° (SCHOLTZ, WOLFRUM, *B.* **43**, 2316). — Öl. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. — $C_{22}H_{24}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 251°.

5. ***4.6-Diamino-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Diamino-m-xylol, 4.6-Dimethyl-phenylendiamin-(1.3)*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 183)*. Gibt beim Erhitzen mit Anilinhydrochlorid und Nitrobenzol auf 170° einen braunen Acridinfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 258560; *C.* **1913** I, 1557; *Frdl.* **11**, 265).

(Formel: Benzolring mit CH_3, H_2N, CH_3, NH_2)

4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol $C_{10}H_{16}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 183)*. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (v. BRAUN, *B.* **49**, 693).

4.6-Bis-acetamino-m-xylol $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 184)*. Vgl. dazu BOGERT, D. R. P. 236848; *C.* **1911** II, 405.

6. ***Derivat des 5-Amino-2-methyl-benzylamins oder des 6-Amino-3-methyl-benzylamins*** $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Chloressigsäure-[5-acetamino-2-methyl-benzylamid] oder Chloressigsäure-[6-acetamino-3-methyl-benzylamid] $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Acet-p-toluidid und N-Oxymethyl-chloracetamid in konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 688). — Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmilzt teilweise bei 164—167°, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 180—182°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

7. ***Derivat des 2 (oder 4)-Amino-3-methyl-benzylamins*** $C_8H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Chloressigsäure-[2 (oder 4)-acetamino-3-methyl-benzylamid] $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und N-Oxymethyl-chloracetamid in konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 688). — Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 212,5—214° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig.

8. ***2.3-Diamino-1.4-dimethyl-benzol, 2.3-Diamino-p-xylol, 3.6-Dimethyl-phenylendiamin-(1.2)*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

5-Nitro-2.3-diamino-p-xylol $C_8H_{11}O_2N_3$ = $(CH_3)_2C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-2-azido-1.4-dimethyl-benzol oder von 3.5-Dinitro-2-amino-p-xylol mit Natriumsulfid in verd. Alkohol (FRIES, NOLL, *A.* **389**, 374, 375). — Hellrote Nadeln (aus Benzol oder aus schwach verd. Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzin. Die Lösung in Benzol ist hellgelb, die Lösungen in Wasser oder Alkohol sind tiefrot. — Liefert mit salpetriger Säure 5-Nitro-4.7-dimethyl-benztriazol (Syst. No. 3805). Gibt beim Erhitzen mit Ameisensäure 5-Nitro-4.7-dimethyl-benzimidazol (Syst. No. 3475).

9. ***2.5-Diamino-1.4-dimethyl-benzol, 2.5-Diamino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-phenylendiamin-(1.4)*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Amino-5-[äthyl-benzoyl-amino]-p-xylol $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2$ $C_6H_2(NH_2)\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl-p-xylidin durch Benzoylieren, Nitrieren und Reduzieren (BAYER & Co., D. R. P. 296964; *C.* **1917** I, 717; *Frdl.* **13**, 486). — Nadeln. F: 134°. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: B. & Co.

[4-Amino-2.5-dimethyl-phenyl]-oxamidsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. Anwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 268488; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 422.

4. Diamine $C_9H_{14}N_2$.

1. ***2.4-Diamino-1-propyl-benzol, 4-Propyl-phenylendiamin-(1.3)*** $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-amino-1-propyl-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 804). — F: 24—25°. Kp_{14}: 176°. — Färbt sich an der Luft gelb. — $C_9H_{14}N_2+2HCl$. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol. Wird rasch braun. — Pikrat $C_9H_{14}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln. F: 179°.

2.4-Bis-benzamino-1-propyl-benzol $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. F: 233° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 805). Sehr wenig löslich in Alkohol.

1³-Chlor-2.4-bis-benzamino-1-propyl-benzol $C_{23}H_{21}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Dibenzoylderivat des 7-Amino-1.2.3.4-tetrahydrochinolins beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120—140° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3178). — Pulver (aus Eisessig + Petroläther). F: 198—200°.

2. ***2.1³-Diamino-1-propyl-benzol, 2-[β-Amino-propyl]-anilin, β-[2-Amino-phenyl]-isopropylamin*** $C_9H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$.

4-Nitro-1²-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol $C_{18}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-benzamino-1-[β-chlor-propyl]-benzol und Dimethylamin in Alkohol bei 100°, neben 1-Benzoyl-6-nitro-2-methyl-indolin (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3182). — Nadeln. F: 122°. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***2.1³-Diamino-1-propyl-benzol, 2-[γ-Amino-propyl]-anilin, γ-[2-Amino-phenyl]-propylamin*** $C_9H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$.

2-Amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol, Dimethyl-[γ-(2-amino-phenyl)-propyl]-amin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol mit Dimethylamin auf 100° im Einschlußrohr und Verseifen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure bei 150° (v. BRAUN, *B.* **43**, 2875). — Kp_{18}: 151°. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 2-[γ-Dimethylamino-propyl]-phenol (v. B., *B.* **43**, 2876; v. B., DEUTSCH, *B.* **45**, 2507). — Hydrochlorid. Färbt sich an der Luft grün (v. B., *B.* **43**, 2876). — $C_{11}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Rotgelb. F: 213° (Zers.) (v. B.). Fast unlöslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 173—174° (v. B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Nitro-2-amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol $C_{11}H_{17}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-1³-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol beim Erhitzen mit Salzsäure auf 125° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* **46**, 3176). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 65—66°. — $C_{11}H_{17}O_2N_3+2HCl$. F: 191°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N_3+2C_6H_3O_7N_3$. F: 146°.

4-Nitro-1³-dimethylamino-2-benzamino-1-propyl-benzol $C_{18}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-2-benzamino-1-[γ-chlor-propyl]-benzol und Dimethylamin in Alkohol bei 100° (v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, *B.* 46, 3175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. ***4.1³-Diamino-1-propyl-benzol, 4-[γ-Amino-propyl]-anilin, γ-[4-Amino-phenyl]-propylamin*** $C_9H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

4-Amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol, Dimethyl-[γ-(4-amino-phenyl)-propyl]-amin $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von Dimethyl-[γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-amin mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2515). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 155—160°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl$. Wird oberhalb 200° schwarz, schmilzt nicht bis 250°. Schwer löslich in Alkohol. Färbt sich an der Luft rötlich. — $C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 201°.

5. Diamine $C_{10}H_{16}N_2$.

1. ***2.1⁴-Diamino-1-butyl-benzol, δ-Amino-α-[2-amino-phenyl]-butan, 2-[δ-Amino-butyl]-anilin, δ-[2-Amino-phenyl]-butylamin*** $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäurenitril mit Natrium und Alkohol (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* 45, 3388). — Kp_{14}: 172°.

2. ***4.1⁴-Diamino-1-butyl-benzol, δ-Amino-α-[4-amino-phenyl]-butan, 4-[δ-Amino-butyl]-anilin, δ-[4-Amino-phenyl]-butylamin*** $C_{10}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH_2$.

δ-Dimethylamino-α-[4-amino-phenyl]-butan, Dimethyl-[δ-(4-amino-phenyl)-butyl]-amin $C_{12}H_{20}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von δ-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-butan mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* 45, 2518). — Krystalle. F: 53°. — $C_{12}H_{20}N_2 + 2HCl$. F: 221°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 212°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 120°.

δ-Benzamino-α-[4-amino-phenyl]-butan $C_{17}H_{20}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von δ-Benzamino-α-[4-nitro-phenyl]-butan mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure unter Zusatz von Alkohol (v. BRAUN, *B.* 47, 495). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — $C_{17}H_{20}ON_2 + HCl$. Nadeln. F: 232°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Chloroplatinat. Krystalle. F: 205°. — Pikrat. Gelbes Krystallpulver. F: 200°.

δ-Benzamino-α-[4-benzamino-phenyl]-butan $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 215° (v. BRAUN, *B.* 47, 495). Schwer löslich in Alkohol.

N-Phenyl-N′-[4-(δ-benzamino-butyl)-phenyl]-thioharnstoff $C_{24}H_{25}ON_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-Benzamino-α-[4-amino-phenyl]-butan und Phenylsenföl (v. BRAUN, *B.* 47, 495). — F: 160°. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***3.4-Diamino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-phenylendiamin-(1.2)*** $C_{10}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit $C(CH_3)_3$, NH_2, NH_2]

6-Amino-3.4′-di-tert.-butyl-diphenylamin $C_{20}H_{28}N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-tert.-butyl-benzol mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Behandlung des entstandenen 4.4′-Di-tert.-butyl-hydrazobenzols mit konz. Salzsäure oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (MALHERBE, *B.* 52, 323). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100° bis 101°. — Färbt sich an der Luft bräunlich. Liefert bei Einw. von Benzaldehyd in warmem Alkohol und nachfolgender Luftoxydation 1-[4-tert.-Butyl-phenyl]-6-tert.-butyl-2-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487). Gibt mit Benzil und alkoh. Salzsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3492). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid erst eine dunkelbraune, dann eine olivgrüne Färbung. — $C_{20}H_{28}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

[Formel: $(CH_3)_3C \cdot$ Benzolring mit $N{=}C \cdot C_6H_5$ / $N{=}C \cdot C_6H_5$, HO, $C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$]

4. ***1².2²-Diamino-1.2-diäthyl-benzol*** $C_{10}H_{16}N_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2$ *(S. 193)*. *B.* Trennung von 2-Amino-2-methyl-hydrinden durch fraktionierte Destillation: v. BRAUN, KRUBER, DANZIGER, *B.* 49, 2645. — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp_{18}: 165—170°.

Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{10}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Rotgelb. Wird von 250° an schwarz, schmilzt nicht bis 300°. Kaum löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 219—220°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

Monohydroxymethylat des 1[1].2[1]-Bis-dimethylamino-1.2-diäthyl-benzols $C_{15}H_{28}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{27}N_2\cdot I$. *B.* Durch Behandlung von 1[2].2[2]-Diamino-1.2-diäthyl-benzol mit 5 Mol Methyljodid und wenig mehr als 4 Mol Natronlauge (v. Braun, Kruber, Danziger, *B.* **49**, 2647; v. B., Neumann, *B.* **53**, 111). F: 196° (v. B., N.).

1[2].2[2]-Bis-acetamino-1.2-diäthyl-benzol $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1[2].2[2]-Diamino-1.2-diäthyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (v. Braun, Kruber, Danziger, *B.* **49**, 2646). — F: 190°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin.

1[2].2[2]-Bis-benzamino-1.2-diäthyl-benzol $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4(CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (v. Braun, Kruber, Danziger, *B.* **49**, 2646). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

6. Diamine $C_{11}H_{18}N_2$.

1. ***4.1[5]-Diamino-1-n-amyl-benzol, ε-Amino-α-[4-amino-phenyl]-pentan, ε-[4-Amino-phenyl]-n-amylamin*** $C_{11}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot NH_2$.

ε-Dimethylamino-α-[4-amino-phenyl]-pentan, Dimethyl-[ε-(4-amino-phenyl)-n-amyl]-amin $C_{13}H_{22}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_5\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von ε-Dimethylamino-α-[4-nitro-phenyl]-pentan mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. Braun, Deutsch, *B.* **45**, 2521). — Kp_{12}: 179—185°.

2. ***1[1].1[4]-Diamino-1-n-amyl-benzol, α.δ-Diamino-α-phenyl-pentan, α-Methyl-α'-phenyl-tetramethylendiamin*** $C_{11}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dioxim des α.δ-Dioxo-α-phenyl-pentans (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 368) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol (Finzi, *G.* **42** II, 365). — Zähes gelbliches Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Absorbiert an der Luft Kohlendioxyd. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und mit konz. Salpetersäure rote Färbungen. — $C_{11}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 249° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

N.N'-Dibenzoyl-α-methyl-α'-phenyl-tetramethylendiamin $C_{25}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Methyl-α'-phenyl-tetramethylendiamin bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge (Finzi, *G.* **42** II, 367). — Krystalle (aus Essigester). F: 224°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform.

5. Diamine $C_nH_{2n-6}N_2$.

Diamine $C_{10}H_{14}N_2$.

1. ***5.8-Diamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin, 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylendiamin-(1.4)*** $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 194*). *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-5-amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Zinnchlorür und Salzsäure (Green, Rowe, *Soc.* **113**, 961). — Bei der Oxydation des Hydrochlorids mit Chromsäure erhält man ar. Tetrahydro-α-naphthochinon.

[Formel: NH_2; H_2C, CH_2; H_2C, CH_2; NH_2]

Monoacetylderivat, 5-Amino-8-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{12}H_{16}ON_2 = C_{10}H_{10}(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 8-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (Green, Rowe, *Soc.* **113**, 959). — Tafeln oder Nadeln (aus Äther). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

N.N'-Diacetylderivat, 5.8-Bis-acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin $C_{14}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_{10}(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (*S. 194*). F: 291° (Green, Rowe, *Soc.* **113**, 961).

2. ***2.5-Diamino-2-methyl-hydrinden*** $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $H_2N\cdot$ (Benzolring) $<^{CH_2}_{CH_2}> C(CH_3)\cdot NH_2$]

5-Amino-2-acetamino-2-methyl-hydrinden $C_{12}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-

2-acetamino-2-methyl-hydrinden mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* 50, 288). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Petroläther. — Das Hydrochlorid verharzt schnell. — Pikrat $C_{12}H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 215°.

2 - Acetamino - 5 - benzamino - 2 - methyl - hydrinden $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3 < {CH_2 \atop CH_2} > C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Benzoylierung von 5-Amino-2-acetamino-2-methyl-hydrinden (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* 50, 288). — Krystalle. F: 206°.

6. Diamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Diamine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***1.2 - Diamino - naphthalin, Naphthylendiamin - (1.2)*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 196*). Zur Darstellung durch Reduktion von Benzolazo-β-naphthylamin (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* 22, 1376) vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104, 118. — Überführung in Naphthotriazol durch Behandeln mit salpetriger Säure: MORGAN, GODDEN, *Soc.* 97, 1719. Naphthylendiamin-(1.2) entwickelt bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* 45, 2386). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Tiefpurpurfarbige Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 203—204° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 787).

[Strukturformel: Naphthalin mit NH_2 in 1- und 2-Stellung]

N¹.N¹.N²-Tri-β-naphthyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{40}H_{28}N_2 = (C_{10}H_7)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 1.1.4.4-Tetra-β-naphthyl-tetrazen, Syst. No. 2248.

N.N'-Dicinnamal-naphthylendiamin-(1.2) $C_{28}H_{22}N_2 = C_{10}H_6(N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.2) und Zimtaldehyd in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* 113, 33). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (korr.). Geht beim Aufbewahren in ein gelblich-graues Produkt vom Schmelzpunkt 112° (korr.) über, das beim Auflösen anscheinend wieder in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe; die Lösungen in Alkoholen, Äther, Essigester und Aceton zeigen eine starke, die in Toluol und Xylol eine schwache blaue Fluorescenz; die Lösungen in Benzol und Nitrobenzol fluorescieren nicht.

N²-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{16}H_{14}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Benzolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Eisen und verd. Salzsäure (MORGAN, GODDEN, *Soc.* 97, 1714). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 215° (Zers.). — Färbt sich an der Luft sehr rasch dunkel.

N²-p-Toluolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{17}H_{16}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-p-Toluolsulfonyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Eisen und sehr verd. Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 101, 149). — Nadeln (aus Benzol). F: 187—189°.

N²-Benzolsulfonyl-N²-methyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{17}H_{16}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* analog der folgenden Verbindung. — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 101, 151).

N²-p-Toluolsulfonyl-N²-methyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{18}H_{18}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedendem verdünntem Alkohol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 101, 151). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

N²-Benzolsulfonyl-N¹-formyl-naphthylendiamin-(1.2) $C_{17}H_{14}O_3N_2S = OHC \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von N²-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Ameisensäure (MORGAN, GODDEN, *Soc.* 97, 1714). — Blättchen (aus Wasser). F: 176—177°.

4-Brom-1.2-diamino-naphthalin, 4-Brom-naphthylendiamin-(1.2) $C_{10}H_9N_2Br = C_{10}H_5Br(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in heißem verd. Alkohol (MORGAN, GODDEN, *Soc.* 97, 1710). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 104—106°. — Liefert mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Triäthylamin in Benzol N²-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2).

N¹-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2) $C_{16}H_{13}O_2N_2BrS = H_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Benzolsulfonyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1711). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220° (Zers.).

N²-Benzolsulfonyl-4-brom-naphthylendiamin-(1.2) $C_{16}H_{13}O_2N_2BrS = H_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N²-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2) und Brom in Chloroform (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1709). Aus 4-Brom-naphthylendiamin-(1.2) und Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Triäthylamin in Benzol bei 90—100° (M., G., *Soc.* **97**, 1710). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.).

2. ***1.4-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(1.4)*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 201*). *B.* Bei der Reduktion von 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (CASALE, CASALE-SACCHI, *G.* **44** II, 398). Durch Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — F: 118—119° (CA., C.-S.). — $C_{10}H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Wird von 250° an braun, ohne zu schmelzen (CA., C.-S.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Benzol). F: 218° (korr.; Zers.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 787).

N.N-Dimethyl-naphthylendiamin-(1.4) $C_{12}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$ (*S. 201*). *B.* Durch Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-naphthylamin-(1)] (Syst. No. 2180) mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — Grünliche Krystalle (aus Ligroin). Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser.

N-Phenyl-naphthylendiamin-(1.4) $C_{16}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (*S. 201*). *B.* Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(1)] (Syst. No. 2180) durch Reduktion mit Natriumpolysulfid in siedendem Wasser (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860).

N-α-Naphthyl-naphthylendiamin-(1.4), 4-Amino-[di-naphthyl-(1)-amin] $C_{20}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ (*S. 202*). *B.* Durch Reduktion des bei der Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf Di-α-naphthylamin entstehenden Azofarbstoffs mit Natriumpolysulfid in siedender wäßriger Lösung (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — Das Hydrochlorid und das Sulfat sind krystallinisch und schwer löslich in Wasser.

N-Benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) $C_{17}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ (*S. 202*). Gibt bei der Behandlung mit Stickstoffsesquioxyd in Aceton unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch N-Benzoyl-4-diazo-naphthylamin-(1) bezw. Naphthochinon-(1.4)-benzoylimid-diazid (Syst. No. 2203) (MORGAN, UPTON, *Soc.* **111**, 196).

N¹-Äthyl-N¹-benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) $C_{19}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Äthyl-N-benzoyl-4-nitro-naphthylamin-(1) mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (MORGAN, COUZENS, *Soc.* **97**, 1693). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 205°.

3. ***1.5-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(1.5)*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 203*). F: 188—189° (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1693; *A. ch.* [9] **7**, 57). Capillarer Aufstieg wäßr. Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 368. — {Kocht man Naphthylendiamin-(1.5) mit Natriumdisulfitlösung .... (BUCHERER, *J. pr.* [2] **69**, 84; **70**, 348)}; säuert man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an, so erhält man den sauren Schwefligsäureester des 5-Amino-1.1-dioxy-1.2-dihydro-naphthalins (Syst. No. 1873) (W.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Tiefbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788).

N.N'-Diacetyl-naphthylendiamin-(1.5) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.5) und Essigsäureanhydrid in Benzol (KUNCKELL, SCHNEIDER, *Ch. Z.* **36**, 1021). — Schmilzt nicht bis 360°. — Bewirkt heftiges Hautjucken.

4. ***1.8-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(1.8), peri-Naphthylendiamin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 205*). Capillarer Aufstieg wäßriger Lösungen in Filtrierpapier: SKRAUP, PHILIPPI, *M.* **32**, 368. — {Naphthylendiamin-(1.8) läßt sich durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung .... (BUCHERER, *J. pr.* [2] **70**, 348)}; säuert man das Reaktionsprodukt mit Salzsäure an, so erhält man den sauren Schwefligsäureester des 8-Amino-1.1-dioxy-1.2-dihydro-naphthalins (Syst. No. 1873) (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1695; *A. ch.* [9] **7**, 60). Naphthylendiamin-(1.8) liefert mit ca. 1 Mol seleniger Säure in verd. Essigsäure + Salzsäure die Verbindung $C_{20}H_{14}N_4Se$ (S. 55) (HINSBERG, *B.* **52**, 24), mit ½ Mol seleniger Säure in wäßr. Pyridin die Verbindung $C_{20}H_{16}N_4Se$ (?) (S. 55) (H., *B.* **52**, 23). Einw. von Selensäure in essigsaurer Lösung: H., *B.* **52**, 25. Über

ein durch aufeinanderfolgende Einw. von Eisenchlorid und von seleniger Säure entstehendes Produkt vgl. H. Naphthylendiamin-(1.8) gibt mit Dibenzoylmethan in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure das Hydrochlorid des Phenylperimidins $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NH}{\gg}C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3490) (GASTALDI, CHERCHI, *G.* **44** I, 290). Liefert mit Diphenyltriketon in kaltem Alkohol Dibenzoyl-dihydroperimidin $C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{NH}{>}C(CO\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 3605) (G., CH., *G.* **44** I, 289). Bei gemeinsamer Oxydation von Naphthylendiamin-(1.8) und 4-Amino-phenol entsteht 5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (s. bei 4-Amino-phenol, Syst. No. 1841) (BAYER & Co., D. R. P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 249). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 225° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 788).

Verbindung $C_{20}H_{16}N_4Se$ (?) (vielleicht $C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{NH}{>}Se{<}{}^{NH}_{NH}{>}C_{10}H_6$). *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) und $^1/_2$ Mol seleniger Säure in wäßr. Pyridin (HINSBERG, *B.* **52**, 23). — Gelbrote Flocken (aus Benzol + Petroläther). F: 120°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Chloroform mit gelbroter Farbe, schwer in Alkohol mit gelber Farbe. Bildet mit Mineralsäuren violette Salze. — Geht bei Einw. von Luftsauerstoff oder bei weiterer Einw. von seleniger Säure in die Verbindung $C_{20}H_{14}N_4Se$ (s. u.) über.

Verbindung $C_{20}H_{14}N_4Se$ (vielleicht $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NH}{\gg}Se{\ll}{}^{NH}_{N}{>}C_{10}H_6$). *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) und ca. 1 Mol seleniger Säure in salzsaurer Lösung (HINSBERG, *B.* **52**, 24). Aus der Verbindung $C_{20}H_{16}N_4Se$ (?) (s. o.) durch Einw. von Luftsauerstoff oder von seleniger Säure (H., *B.* **52**, 23, 24). — Braunes, krystallinisches Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in Pyridin mit brauner Farbe, sehr wenig in anderen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure ein schwarzes, in organischen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und Eisessig Naphthylendiamin-(1.8). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Hydrochlorid. Schwarzviolette Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in warmem Eisessig mit violetter Farbe.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) $C_{16}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ *(S. 207).* Gibt mit Formaldehyd in Essigsäure + Salzsäure bei 60° eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_4$ (?) (s. u.) (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1747). Liefert beim Kochen mit Aceton N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-isopropyliden-naphthylendiamin-(1.8); reagiert analog mit Acetophenon und mit Acetessigester (S., F., *B.* **44**, 1748). Gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure N-[2.4-Dinitro-phenyl]-perimidin (Formel I) (Syst. No. 3486) (S., F., *B.* **44**, 1742). Liefert bei 100° im Einschlußrohr mit Dimethyloxalat [8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-oxamidsäuremethylester, mit Diäthyloxalat den entsprechenden Äthylester

I. $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NX}{\gg}CH$ II. $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NX}{\gg}C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ III. $C_{10}H_6{<}{}^{NH}_{NX}{>}CO$

IV. $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NX}{\gg}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ V. $C_{10}H_6{<}{}^{N}_{NX}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ [$X = -C_6H_3(NO_2)_2$]

und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-perimidin-carbonsäureäthylester (Formel II) (Syst. No. 3649) (S., F., *B.* **44**, 1744). Reagiert mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig langsam unter Bildung von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-oxo-dihydroperimidin (Formel III) (Syst. No. 3570) (S., F., *B.* **44**, 1744). Liefert mit Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig bei kurzem Kochen N-[8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-succinamidsäure, bei mehrstündigem Kochen eine Verbindung, der vermutlich die Formel IV (Syst. No. 3649) zukommt (S., F., *B.* **44**, 1745). Beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid in Eisessig erhält man die Verbindung der Formel V (Syst. No. 3653) (S., F., *B.* **44**, 1746).

Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_4$ (?). *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Formaldehyd in Essigsäure + Salzsäure bei 60° (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1747). — Rot. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bernsteingelber Farbe.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-isopropyliden-naphthylendiamin-(1.8) $C_{19}H_{16}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und siedendem Aceton (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1748). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 166—167°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Alkohol oder mit Essigsäure in die Ausgangsmaterialien gespalten.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-[α-phenyl-äthyliden]-naphthylendiamin-(1.8) $C_{24}H_{18}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Acetophenon auf dem Wasserbad (S., F., *B.* **44**, 1748). — Gelbe (?)

Krystalle (aus Amylalkohol). F: 163—164°. Löslich in Chloroform, Toluol, Nitrobenzol, Essigester und Pyridin, fast unlöslich in Benzol und Alkohol. Löslich in Eisessig unter Zersetzung.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-acetyl-naphthylendiamin-(1.8) $C_{18}H_{14}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Acetanhydrid (SACHS, FORSTER, *B.* **44**, 1742). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 237°. — Liefert bei Behandlung mit kalter konzentrierter Salpetersäure eine gelbe, bei 248° schmelzende Tetranitroverbindung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen farblos.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-benzoyl-naphthylendiamin-(1.8) $C_{23}H_{16}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und siedendem Benzoylchlorid (S., F., *B.* **44**, 1742). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig oder Xylol). F: 271—272°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bernsteingelb und hellt sich beim Erwärmen auf.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-cinnamoyl-naphthylendiamin-(1.8) $C_{25}H_{18}O_5N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbad (S., F., *B.* **44**, 1743). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 258—259°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bernsteingelb und wird beim Erhitzen farblos.

[8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-oxamidsäuremethylester $C_{19}H_{14}O_7N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Oxalsäuredimethylester bei 100° im Einschlußrohr (S., F., *B.* **44**, 1744). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 209—210°.

[8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-oxamidsäureäthylester $C_{20}H_{16}O_7N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) mit Oxalsäurediäthylester auf 100° im Einschlußrohr (S., F., *B.* **44**, 1745). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 191—192°.

N-[8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-succinamidsäure $C_{20}H_{16}O_7N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Bernsteinsäureanhydrid in Eisessig bei kurzem Kochen (S., F., *B.* **44**, 1745). — Krystalle mit ca. 1 $C_2H_5\cdot OH$ (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 190° rot, schmilzt unter Zersetzung bei 227°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform und Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin. — Löslich in Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[8-(2.4-Dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-carbamidsäureäthylester $C_{19}H_{16}O_6N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Chlorameisensäureäthylester bei 100° im Einschlußrohr (S., F., *B.* **44**, 1743). — Orangefarbene Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 184—185°. — Zersetzt sich bei 260° bis 270°. Liefert beim Erhitzen auf 193° unter 10—12 mm Druck N-[2.4-Dinitro-phenyl]-oxo-dihydroperimidin (s. S. 55, Formel III) (Syst. No. 3570).

N-Phenyl-N'-[8-(2.4-dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{23}H_{17}O_5N_5$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Phenylisocyanat in Xylol (S., F., *B.* **44**, 1744). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 229—230°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester und Nitrobenzol, schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird beim Erhitzen fast farblos.

N-Phenyl-N'-[8-(2.4-dinitro-anilino)-naphthyl-(1)]-thioharnstoff $C_{23}H_{17}O_4N_5S$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Phenylsenföl in siedendem Chloroform (S., F., *B.* **44**, 1744). — Orangerote Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 182°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, schwerer in Benzol, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgelb und wird beim Erhitzen rot.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-[carbäthoxy-isopropyliden]-naphthylendiamin-(1.8) $C_{22}H_{20}O_6N_4$ = $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylendiamin-(1.8) und Acetessigester auf dem Wasserbad (S., F., *B.* **44**, 1748). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 167—168°. Löslich im Amylalkohol und Essigester, schwerer in Benzol und Alkohol. — Wird durch Essigsäure gespalten.

5. ***2.3-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(2.3)*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 207*). *B.* {Beim Erhitzen von 2.3-Dioxy-naphthalin ... *Frdl.* **3**, 496}; MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1718). — F: 195°.

[Structural formula: naphthalene ring with ·NH₂ at positions 2 and 3]

N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.3) $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-naphthalin und 4 Mol Anilin in Gegenwart von etwas Jod bei 180—210° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 37). — Nadeln (aus Eisessig). F: 143°.

6. ***2.7-Diamino-naphthalin, Naphthylendiamin-(2.7)*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 208*). F: 160—161° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97**, 2558). — Gibt bei Behandlung mit Nitrosylschwefelsäure Naphthalin-bis-diazoniumsulfat-(2.7).

$H_2N \cdot$ [Naphthalinring] $\cdot NH_2$

N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_{22}H_{18}N_2 = C_{10}H_6(NH \cdot C_6H_5)_2$ (*S. 208*). *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und Anilin in Gegenwart von wenig Jod bei 175—180° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 36). — F: 164°.

1.8-Dinitro-2.7-diamino-naphthalin, 1.8-Dinitro-naphthylendiamin-(2.7) $C_{10}H_8O_4N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_4(NH_2)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1.8-Dinitro-2.7-dimethoxy-naphthalin mit alkoh. Ammoniak auf 190—200° (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 46). — Rote Prismen (aus 50°/₀iger Essigsäure). F: 265—266°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Pikrat $C_{10}H_8O_4N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°.

1.8-Dinitro-2.7-bis-methylamino-naphthalin $C_{12}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_4(NH \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-2.7-dimethoxy-naphthalin und alkoh. Methylamin-Lösung bei 160—165° (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 47). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 274°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt erst eine braunrote, dann eine blutrote Färbung auf.

1.8-Dinitro-2.7-bis-acetamino-naphthalin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-2.7-diamino-naphthalin und Acetanhydrid (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 47). — Goldgelbe Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 278°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Ligroin.

1.8-Dinitro-2.7-bis-benzamino-naphthalin $C_{24}H_{16}O_6N_4 = (O_2N)_2C_{10}H_4(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-2.7-diamino-naphthalin und Benzoylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 47). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 205°.

2. **3.4-Diamino-1-methyl-naphthalin, 4-Methyl-naphthylendiamin-(1.2)** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-amino-1-methyl-naphthalin] (Syst. No. 2181a) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (LESSER, *A.* **402**, 27). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92°. Kp_{14}: 187—195°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert mit Phenanthrenchinon in Eisessig das Azin $CH_3 \cdot C_{10}H_5 \langle {N \atop N} \rangle C_{14}H_8$ (Syst. No. 3496).

CH_3 / [Naphthalinring] $\cdot NH_2$ / NH_2

3.4-Bis-acetamino-1-methyl-naphthalin $C_{15}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_{10}H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 261° (LESSER, *A.* **402**, 28). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

7. Diamine $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. Diamine $C_{12}H_{12}N_2$.

1. ***2.2'-Diamino-diphenyl*** $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (*S. 210*). Monoklin-prismatisch (MIELEITNER, *Z. Kr.* **55**, 56; *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 19). D: 1.309 (M.). — Die Lösung in überschüssiger verdünnter Bromwasserstoffsäure liefert beim Diazotieren und folgenden Behandeln mit Cuprobromid in verd. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung 3.4;5.6-Dibenzo-pyridazin, wenig Carbazol und sehr wenig 2.2'-Dibrom-diphenyl; läßt man die Diazoniumsalz-Lösung auf eine heiße Lösung von Cuprobromid in verd. Bromwasserstoffsäure einwirken, so steigt die Ausbeute an Carbazol (DOBBIE, FOX, GAUGE, *Soc.* **99**, 1617). Beim Diazotieren einer heißen Lösung von 2.2'-Diamino-diphenyl in konz. Bromwasserstoffsäure (bezw. konz. Salzsäure) in Gegenwart von Cuprobromid (bezw. Cuprochlorid) erhält man hauptsächlich Carbazol, außerdem geringe Mengen 2.2'-Dibrom-diphenyl (bezw. 2.2'-Dichlor-diphenyl) und sehr wenig 3.4;5.6-Dibenzo-pyridazin (D., F., G.).

2.2'-Bis-dimethylamino-diphenyl $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 2.2'-Diamino-diphenyl mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (KELLER, Dissertation [München 1911], S. 21). — Bräunlichgelbe,

rhombisch-bipyramidale Krystalle (aus Alkohol). F: 73° (MIELEITNER, *Z. Kr* 55, 57; *Groth, Ch. Kr.* 5, 20). Ist leicht flüchtig (M.). D: 1,135 (M.).

2. ***2.4'-Diamino-diphenyl, Diphenylin*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

N(oder N')-Methyl-diphenylin $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringerer Menge neben N-Methyl-benzidin-hydrochlorid und anderen Produkten bei allmählicher Einw. von konz. Salzsäure auf eine Lösung von N-Methyl-N.N'-diphenyl-hydrazin in absol. Alkohol unter Kühlung (RASSOW, BERGER, *J. pr.* [2] 84, 269, 273). — Blättchen (aus Wasser). F: 124°. Kp_{25}: ca. 255°. — Liefert mit überschüssigem Salicylaldehyd in absol. Alkohol auf dem Wasserbad N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4' (oder 2')-salicylalamino-diphenylyl-(2 oder 4)]-salicylidendiamin (s. u.). — **Sulfat.** Schwer löslich in Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-[4'(oder 2')-salicylalamino-diphenylyl-(2 oder 4)]-salicylidendiamin $C_{47}H_{40}O_3N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH[N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus N(oder N')-Methyl-diphenylin und überschüssigem Salicylaldehyd in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (RASSOW, BERGER, *J. pr.* [2] 84, 274). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Xylol). F: 255°. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Salicylaldehyd und N(oder N')-Methyl-diphenylin gespalten.

N (oder N')-Methyl-N.N'-diacetyl-diphenylin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N(oder N')-Methyl-diphenylin durch Einw. von Acetanhydrid (RASSOW, BERGER, *J. pr.* [2] 84, 274). — Blättchen (aus Alkohol). F: 327°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol; unlöslich in siedender verdünnter Salzsäure.

3. ***3.4-Diamino-diphenyl, 4-Phenyl-phenylendiamin-(1.2)*** $C_{12}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(NH_2)_2$.

4-Diphenylylamino-3-[bis-diphenylyl-amino]-diphenyl $C_{48}H_{36}N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_3(NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot C_6H_5)_2$. Ein Produkt dem WIELAND, SÜSSER (*A.* 381, 227) diese Konstitution zuschrieben, ist von BÜLOW (*B.* 57, 1431) als 4.4'-Bis-[4-diphenylylamino-phenyl]-diphenyl (S. 91) erkannt worden.

4. ***3.3'-Diamino-diphenyl*** $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 213)*. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-diphenyl mit Zinnchlorür in Eisessig (EMDE, *C.* 1915 II, 278). Durch Erhitzen von 3-Chlor-anilin mit Lithium auf 230° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (SPENCER, PRICE, *Soc.* 97, 388). — Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Wasser). F: 93,5° (E.). Schwer löslich in Wasser (E.). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 300°. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwerer in absol. Alkohol (E.). — **Nitrat.** Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (E.). — Das **Sulfat** ist in Wasser leichter löslich als Benzidinsulfat.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-diamino-diphenyl $C_{12}H_8O_8N_6 = [-C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5.5'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyl mit alkoh. Ammoniak auf 110° (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 610). — Rotbraune Krystalle. F: 297°.

4.6.4'.6'-Tetranitro-3.3'-dianilino-diphenyl $C_{24}H_{16}O_8N_6 = [-C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Die Verbindung mit 1 Mol Anilin entsteht beim Erhitzen von 5.5'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-diphenyl mit der 8-fachen Menge Anilin auf dem Wasserbad (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* 50, 611). — **Verbindung mit Anilin** $C_{24}H_{16}O_8N_6 + C_6H_7N$. Dunkelrote Nadeln. F: 215°.

5. ***4.4'-Diamino-diphenyl, Benzidin*** $C_{12}H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 214)*. Krystallisiert aus den meisten Lösungsmitteln in Form von monoklinen Krystallen und zwar aus Aceton und Chloroform mit Krystall-Lösungsmittel (MIELEITNER, *Z. Kr.* 55, 75, 631 Anm. 3; *Groth, Ch. Kr.* 5, 21; vgl. auch STEINMETZ, *Z. Kr.* 56, 158). D: 1,251 (M., *Z. Kr.* 55, 77). Absorptionsspektrum des Dampfes und von Lösungen in Alkohol: PURVIS, *Soc.* 105, 597; von Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und alkoh. Salzsäure: CAIN, MACBETH, STEWART, *Soc.* 103, 588. Elektrische Doppelbrechung von Lösungen in Benzol: LIPPMANN, *Z. El. Ch.* 17, 15.

Zur Konstitution der bei Einw. von Oxydationsmitteln, wie Halogen, Permanganat oder Dichromat, auf wäßr. Benzidinlösungen entstehenden Produkte vgl. MADELUNG, *B.* 44, 626, 1674; 50, 105, 1182; PICCARD, *B.* 44, 959; 46, 1855; WOKER, *B.* 49, 2319; 50, 672. Benzidin liefert mit überschüssigem Jod in Benzol eine additionelle Verbindung von Benzidin mit Diphenochinon-(4.4')-bis-imoniumjodid und Jod (S. 60) (RICHTER, *B.* 44, 3469). Die Lösung in Essigsäure gibt mit Natriumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd einen blauen, kupferrot glänzenden Niederschlag (HOFMANN, *B.* 45, 3333). Bei der Oxydation mit Natrium-

peroxyd in siedendem Alkohol entsteht Glyoxim-N.N'-diphenyläther (Ergw. Bd. XI/XII, S. 177) (Rossi, *G.* **43** II, 672). Verhalten bei der Sublimation mit Bariumperoxyd und gebranntem Kalk: Reitzenstein, Andre, *J. pr.* [2] **87**, 117). Benzidin gibt mit einer wäßr. Lösung von Blausäure in Gegenwart eines Kupfersalzes eine blaue Färbung (Moir, *Chem. N.* **102**, 17; Pertusi, Gastaldi, *Ch. Z.* **37**, 609). Wärmetönung bei der Diazotierung von Benzidin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: Swietoslawski, Ж. **43**, 1079; *B.* **44**, 2440. Benzidin liefert beim Behandeln mit 1 Mol Sulfurylchlorid in Pyridin unter Kühlung und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure ein orangegelbes chlorhaltiges Produkt vom Schmelzpunkt 126°, das sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst (R., A., *J. pr.* [2] **87**, 116). Reaktion mit Natriumthiosulfat in essigsaurer Lösung: Bolland, *C. r.* **169**, 653. Einw. auf Aluminium bei ca. 300°: BASF, D. R. P. 287601; *C.* **1915** II, 992; *Frdl.* **12**, 123.

Benzidin vereinigt sich mit 2 Mol β-Naphthol in heißer wäßriger Lösung, sowie mit 1 Mol Hydrochinon in heißer wäßriger oder kalter alkoholischer Lösung zu additionellen Verbindungen (S. 60) (Dollinger, *M.* **31**, 646). Gib tmit 1/2 Mol Chinon in Chloroform oder Toluol eine blauschwarze unbeständige Verbindung $C_{30}H_{28}O_2N_4$ (S. 60) (Brass, *B.* **46**, 2905; Fecht, *B.* **41**, 2986); beim Kochen mit 1 Mol Chinon in Alkohol erhält man eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (S. 60) (B.). Liefert beim Kochen mit 1/2 Mol Chloranil in Toluol die Verbindung $C_{30}H_{22}O_2N_4Cl_2$(?) (S. 60) (B.). Gibt beim Erhitzen mit Benzil in Eisessig N.N'-Bis-[α-benzoyl-benzal]-benzidin (S. 64) (Cain, Micklethwait, *Soc.* **105**, 1440; vgl. Ferriss, Turner, *Soc.* **117**, 1140; Le Fèvre, Turner, *Soc.* **1926**, 2480). Verhalten von Benzidin beim Erwärmen mit der Natriumdisulfitverbindung des Glyoxals in Alkohol oder Wasser: C., M.; vgl. F., T., *Soc.* **117**, 1145. Liefert mit Chloressigsäure je nach den Bedingungen N-Carboxymethyl-benzidin, N.N-Bis-carboxymethyl-benzidin oder N.N.N'.N'-Tetrakis-carboxymethyl-benzidin (Reissert, *B.* **47**, 678). Beim Erhitzen von Benzidin mit Malonsäurediäthylester auf 210—220° wird eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_2N_2$ (S. 60) erhalten (Remfry, *Soc.* **99**, 621); analoge Verbindungen entstehen mit Diäthylmalonsäurediäthylester und Äthylmalonsäurediäthylester, im letzten Fall entsteht außerdem N.N'-Bis-[α-carbäthoxy-butyryl]-benzidin (R.). Verhalten beim Erhitzen mit Propylmalonsäurediäthylester und Dipropylmalonsäurediäthylester: R. Benzidin liefert beim Erhitzen mit 1/2 Mol Fumarsäure auf 150° bis 160° eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2$ (S. 61) (Warren, Grose, *Am. Soc.* **34**, 1607). Gibt beim Erhitzen mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid und wenig Nitrobenzol auf 100° N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-benzidin (Cain, Brady, *Soc.* **101**, 2306). Beim Erhitzen von Benzidin mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid und 8 Mol Resorcin unter Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid auf ca. 200—220° erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2624) (C., B.). Benzidin liefert beim Kochen mit 1 Mol Dicyandiamid in verd. Salzsäure N-[4'-Amino-diphenylyl-(4)]-N'-guanyl-guanidin-hydrochlorid (Cohn, *J. pr.* [2] **84**, 406); mit überschüssigem Dicyandiamid entsteht das Hydrochlorid einer bei 241° schmelzenden Verbindung (C.). Zur Darstellung von Küpenfarbstoffen aus Benzidin und den Chloriden der 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) oder der 5(oder 8)-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) vgl. BASF, D. R. P. 236442; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 633. Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid auf Benzidin in absol. Äther: Schwartz, Dehn, *Am. Soc.* **39**, 2449. Benzidin liefert beim Erhitzen mit 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1). 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) oder 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) auf 200° grüne Kondensationsprodukte (Höchster Farbw., D. R. P. 271821; *C.* **1914** I, 1318; *Frdl.* **11**, 219). Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin oder Anisol bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (Zerewitinow, *B.* **45**, 2386).

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4- \\ C \\ O: \quad O \quad \cdot OH \end{array}\right]_2$$

Verwendung von Benzidin zur Herstellung von Schwefelfarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 292148, 293101, 293187, 293558, 295104, 302792; *C.* **1916** II, 43, 292, 293, 399, 441, 1097; *Frdl.* **12**, 525; **13**, 565, 566, 568; Agfa, D. R. P. 293186; *C.* **1916** II, 293; *Frdl.* **13**, 572. Zur Verwendung von Benzidin für die Herstellung von Schwefelfarbstoffen und Azofarbstoffen vgl. auch *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 344; Vernet, *C.* **1913** I, 2131. Zur quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure mit Hilfe von Benzidin vgl. v. Knorre, *Ch. Z.* **34**, 405; *Fr.* **49**, 461; Järvinen, *C.* **1912** I, 526. Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Sulfaten und Schwefelsäureestern im Harn: Rosenheim, Drummond, *Biochem. J.* **8**, 143; von β-Naphthol neben α-Naphthol: Dollinger, *M.* **31**, 648; von Hydrochinon: D., *M.* **31**, 647. Verwendung zum Blutnachweis auf Grund der grünen bis blauen Färbung, die bei der Reaktion zwischen Benzidin und Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Oxydasen auftritt: O. Adler, R. Adler, *H.* **41**, 62, 66; Walter, *C.* **1910** I, 1898; Lyle, Curtman, Marshall, *J. biol. Chem.* **19**, 445; vgl. a. Ziemke in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Abt. IV, Teil 12 Heft 2 [Berlin-Wien 1924], S. 188.

Salze und additionelle Verbindungen des Benzidins.

$C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$. Leicht löslich in flüssigem Ammoniak (CHABLAY, *A. ch.* [9] 1, 514). Fluoresciert im ultravioletten Licht hellblauviolett (LENZ, *Fr.* 54, 35). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HI + 2I_2$. Zur Konstitution vgl. SIEGRIST, *C.* 1910 I, 1480. — $C_{12}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Fluoresciert im ultravioletten Licht bläulichweiß (L.). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2CuCl(?)$. *B.* Durch Kochen von Benzidin mit Cuprochlorid oder mit Cuprichlorid in Gegenwart von Hydroxylamin (JÄRVINEN, *C.* 1912 I, 527). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Ist unbeständig; schwärzt sich beim Trocknen infolge Bildung von Kupferoxyd. Die wäßr. Lösung gibt erst nach dem Zersetzen mit Salpetersäure Benzidin- und Kupferreaktionen. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure) (BARNES, *Chem. N.* 119, 13). Schwer löslich in kalter, leicht in heißer verdünnter Salzsäure. Gibt mit Wasser ein gelbes, auch in siedendem Wasser sehr wenig lösliches Produkt, das sich in verd. Salzsäure löst. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (BA.). Ist an trockner Luft bei Zimmertemperatur beständig. Entwickelt beim Erhitzen auf 100° Zinntetrachlorid und Chlorwasserstoff. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HBr + PtBr_4$. Gelbrote pleochroitische Nadeln (GUTBIER, *B.* 43, 3233).

Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{12}H_{12}N_2 + C_6H_4O_4N_2$. Schwarze Krystalle. F: 128° (VAN ROMBURGH, *C.* 1911 II, 444). — Verbindung mit β-Naphthol $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_{10}H_8O$. Krystalle (aus Benzol). F: 177° (DOLLINGER, *M.* 31, 648). Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigester. — Verbindung mit Hydrochinon $C_{12}H_{12}N_2 + C_6H_6O_2$. Platten. F: 230° (Zers.) (DOLLINGER, *M.* 31, 646). Färbt sich bei längerem Aufbewahren oder beim Erhitzen dunkel. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Eisessig; sonst sehr wenig löslich. — Verbindung mit Benzochinon-(1.4)-bis-chlorimid $2C_{12}H_{12}N_2 + C_6H_4N_2Cl_2$. Violette Nadeln. Verpufft bei 121° (KNORR, *B.* 43, 799). Löslich in heißem Benzol mit tiefroter Farbe, in kaltem Chloroform und kaltem Aceton mit rotgelber Farbe, fast unlöslich in kaltem Benzol. Dissoziiert in Chloroform oder Aceton schon in der Kälte. — Verbindung mit Diphenochinon-(4.4')-bis-imoniumjodid und Jod $C_{12}H_{12}N_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 2HI + 2I_2$. *B.* Aus Benzidin und überschüssigem Jod in Benzol (RICHTER, *B.* 44, 3469). Grauschwarzes Pulver. Spaltet beim Aufbewahren im Exsiccator schon bei Zimmertemperatur Jod ab. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung. — Salze der Chlorogensäure (Ergw. Bd. X, S. 271). $C_{12}H_{12}N_2 + C_{16}H_{18}O_9 + 5H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 170—171° (GORTER, *A.* 358, 347; *C.* 1908 I, 867; vgl. FREUDENBERG, *B.* 53, 238). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_{16}H_{18}O_9$. Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (Zers.) (G.; vgl. F.). Aus der heißen wäßrigen Lösung krystallisiert das basische Salz aus.

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Benzidin.

Verbindung $C_{30}H_{28}O_2N_4$ (*S. 220*). Die frisch bereitete Verbindung löst sich in Alkohol, Chloroform und Äther schon in der Kälte mit kirschroter Farbe (BRASS, *B.* 46, 2905). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schmutzigbrauner Farbe. — Liefert beim Aufbewahren an der Luft oder am Licht, beim Kochen mit Alkohol, beim Schütteln mit kaltem Äther oder Chloroform oder beim Erhitzen die Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (s. u.). Beim Behandeln mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung erhält man die orangegelbe Küpe der Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. In geringer Ausbeute beim Kochen molekularer Mengen Benzidin und Chinon in Alkohol (BRASS, *B.* 46, 2905). — Tiefbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abspaltung von Chinon. Ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur unlöslich, löst sich in der Hitze in Pyridin, Nitrobenzol oder Eisessig sehr schwer mit gelb- bis rotbrauner Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$-Lösung eine orangegelbe Küpe.

Verbindung $C_{30}H_{22}O_2N_4Cl_2$ (?). *B.* Beim Kochen von Benzidin mit $^1/_2$ Mol Chloranil in Toluol (BRASS, *B.* 46, 2906). — Wurde nicht rein erhalten. Dunkelbraunes, unschmelzbares Pulver. Beim Erhitzen sublimiert Chloranil. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Liefert beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$-Lösung eine grüngelbe Küpe. Verhalten beim Acetylieren oder Benzoylieren: B.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_2N_2$[1]). *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen Malonsäurediäthylester und Benzidin auf 210—220° (REMFRY, *Soc.* 99, 621). — Blaugraues Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Verbindung $C_{17}H_{16}O_2N_2$[1]). *B.* Beim Erhitzen von Äthylmalonsäurediäthylester mit Benzidin auf 220—230° (REMFRY, *Soc.* 99, 622). — Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von LE FÈVRE, *Soc.* 1929, 733.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_2N_2$[1]. *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen Diäthylmalonsäurediäthylester und Benzidin auf 220—230° (REMFRY, *Soc.* **99**, 622). — Blaugraue amorphe Substanz (aus Alkohol). F: 224°.

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2N_2$. *B.* Aus 1 Mol Fumarsäure und 2 Mol Benzidin bei 150° bis 160° (WARREN, GROSE, *Am. Soc.* **34**, 1607). — Bräunlichgelb. Schmilzt bis 300° nicht. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Salzsäure und Schwefelsäure in der Wärme. Die Lösung in Salpetersäure ist rot. Beständig gegen siedende Alkalien.

Funktionelle Derivate des Benzidins.

N-Methyl-benzidin $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig N(oder N')-Methyl-diphenylin und anderen Produkten bei Einw. von konz. Salzsäure auf eine alkoh. Lösung von N-Methyl-N.N'-diphenyl-hydrazin unter Kühlung (RASSOW, BERGER, *J. pr.* [2] **84**, 269). — Krystalle. F: 83°. Löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Acetanhydrid N-Methyl-N.N'-diacetyl-benzidin; mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung entsteht das entsprechende Dibenzoylderivat. Beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und folgenden Umsetzen mit einer Lösung von Dimethylanilin in 25%iger Essigsäure in der Kälte entsteht [4'-Methylnitrosaminodiphenyl]-⟨4 azo 4⟩-dimethylanilin. — $C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 250—300°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser. In der Wärme leicht zersetzlich. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 167—169°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin $C_{16}H_{20}N_2 = [—C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 221)*. *B.* Bei der Destillation von N.N.N'.N'-Tetrakis-carboxymethyl-benzidin im Vakuum (REISSERT, *B.* **47**, 680). Aus Bindschedlergrün (S. 26) durch längere Einw. von verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (HELLER, *A.* **418**, 268). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 193,5° (H.), 191—192° (R.). — Die Lösung in Salzsäure scheidet auf Zusatz von Eisenchlorid grüne Nadeln ab (R.).

Verbindung von Tetramethyl-benzidin mit Diphenochinon-(4.4')-bis-dimethylimoniumchlorid, meri-Diphenochinon-(4.4')-bis-dimethylimoniumchlorid $C_{32}H_{40}N_4Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + Cl(CH_3)_2N:C_6H_4:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$[2] *(S. 222)*. Löst sich in Alkohol und Eisessig mit grüner Farbe. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz einer Spur Wasser oder von viel Alkohol rotgelb (PICCARD, *B.* **46**, 1856).

N-Äthyl-benzidin $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Hydrazobenzol mit Diäthylsulfat in Benzol in Gegenwart von Magnesiumoxyd (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 349). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 73—74°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-benzidin $C_{18}H_{24}N_2 = [—C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Methyläthylanilin mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Terpentinöl auf 180—200° (FRÖHLICH, *B.* **44**, 1061). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und heißem Alkohol. — Addiert nur 1 Mol Allyljodid oder Benzylbromid.

N-Methyl-N.N'-diäthyl-N'-allyl-benzidin-N'-monohydroxymethylat $C_{21}H_{30}ON_2 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus molekularen Mengen N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-benzidin und Allyljodid in Aceton (FRÖHLICH, *B.* **44**, 1061). — Jodid $C_{21}H_{29}N_2 \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 154—155° (Zers.).

N.N'-Diphenyl-benzidin $C_{24}H_{20}N_2 = [—C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 223)*. *B.* Durch Oxydation von Diphenylamin in verd. Schwefelsäure + Essigsäure mit Natriumdichromat in verd. Schwefelsäure und Reduktion des blauen Oxydationsproduktes mit $NaHSO_3$ (MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 191) oder mit Zinkstaub (WIELAND, *B.* **46**, 3300; vgl. auch W., *B.* **52**, 889). Durch Behandeln von N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin mit einem Gemisch von Essigsäure und Schwefelsäure und Reduktion der entstandenen Lösung mit Zinkstaub (MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 512). Zur Bildung aus Tetraphenylhydrazin durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Eisessig vgl. W., *B.* **46**, 3300; MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 194. Entsteht als Hauptprodukt bei allmählichem Zusatz von Diphenylhydroxylamin zu 77%iger Schwefelsäure bei —20° (W., MÜLLER, *B.* **46**, 3305). Neben N-Phenyl-o-phenylendiamin

---

[1]) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] erschienene Arbeit von LE FÈVRE, *Soc.* **1929**, 733.

[2]) Vgl. indessen zur Konstitution des WURSTERschen Rots und seiner Analogen nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] WEITZ, FISCHER, *B.* **59**, 432; WEITZ, *Z. El. Ch.* **34**, 538; MICHAELIS, *Am. Soc.* **53**, 2953.

und anderen Produkten bei allmählicher Einw. von N.N-Diphenyl-hydrazin auf konz. Schwefelsäure bei —16° (W., M.). — F: 250,5—251,5° (MAQUENNEscher Block) (MA., MU.), 250° (SMITH, *Fr.* **56**, 40), 242° (LETTS, REA, *Soc.* **105**, 1158). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in Eisessig + konz. Schwefelsäure das Sulfat des Diphenochinon-(4.4')-dianils (Ergw. Bd. XI/XII, S. 182) (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2651; vgl. auch PICCARD), *B.* **46**, 1857). Liefert bei Einw. von Natriumnitrit in Essigsäure + Schwefelsäure bei Zimmertemperatur N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin, beim Erwärmen auf dem Wasserbad N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-benzidin; bei Verwendung von überschüssigem Natriumnitrit entsteht N-Nitroso-N.N'-bis-[4-nitroso-phenyl]-benzidin (K., MI.). — Verwendung zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Nitraten und Nitriten: SM.; L., R.; vgl. auch MA., MU., *Bl.* [4] **15**, 196.

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-benzidin $C_{24}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Triphenyl-[4-nitro-phenyl]-hydrazin unter Kühlung (WIELAND, ROSEEU, *A.* **392**, 190). — Orangefarbene Prismen (aus Toluol). F: 165°. Die Lösung in Alkalien ist rosenrot. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Nitrit violett. — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol: W., R.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-benzidin $C_{24}H_{18}O_4N_4 = [-C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2]_2$. *B.* Als Hauptprodukt bei Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (WIELAND, ROSEEU, *A.* **392**, 192). — Dunkelrote Krystalle mit bläulichem Oberflächenglanz (aus Aceton). F: 252°. Schwer löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Äther und Alkohol, leicht in Aceton. Die anfangs farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich allmählich, schneller bei Zusatz von Nitrit, violett. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe. — Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure + Alkohol: W., R.

N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-benzidin $C_{26}H_{24}N_2 = [-C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Oxydation von Methyldiphenylamin mit Natriumdichromat in essigsaurer alkoholischer Lösung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Kühlung und Reduktion des entstandenen roten Salzes mit Zinkstaub (WIELAND, *B.* **52**, 890). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 171°. Sehr wenig löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, schwer in Äther, löslich in heißem Eisessig und Amylalkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Aceton. Die Lösungen fluorescieren schwach blau. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Benzol + Eisessig in Abwesenheit von Mineralsäuren einen goldgelben bis gelbbraunen, in Gegenwart von Mineralsäure einen roten Farbstoff unter Verbrauch von ca. 1 Mol Sauerstoff. Die Lösung in Eisessig färbt sich an der Luft durch Oxydation gelb.

N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin $C_{36}H_{28}N_2 = [-C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Oxydation von Triphenylamin mit Natriumdichromat in Essigsäure und Reduktion der entstandenen olivgrünen Lösung mit überschüssigem Zinkstaub (WIELAND, *B.* **46**, 3301). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 226° (W.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Eisessig und Alkohol (W.). Die Lösungen sind gelb und fluorescieren stark blau (W.; PICCARD, *B.* **46**, 1858 Anm.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird durch Oxydationsmittel sofort tiefblau gefärbt (W.). — Gibt bei der Oxydation mit der 1 Atom Sauerstoff äquivalenten Menge Chromsäure in Eisessig ein grünes Salz, das sich mit Pikrinsäure zu einem grünen unbeständigen Pikrat [wahrscheinlich Diphenochinon-(4.4')-bis-diphenylimoniumpikrat] umsetzt, sich in Eisessig mit gelber Farbe löst und mit N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin meri-Diphenochinon-(4.4')-bis-diphenylimoniumpikrat (s. u.) liefert (PI.; vgl. auch W.).

Verbindung von N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin mit Diphenochinon-(4.4')-bis-diphenylimoniumpikrat, meri Diphenochinon-(4.4')-bis-diphenylimoniumpikrat $C_{84}H_{60}O_{14}N_{10} = (C_6H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_5)_2 + C_6H_2O_6N_3\cdot O\cdot N(C_6H_5)_2:C_6H_4:C_6H_4:N(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$[1]). *B.* Bei der Oxydation von N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin in Eisessig mit der $^1/_2$ Atom Sauerstoff äquivalenten Menge Chromsäure bei Zimmertemperatur und folgendem Zusatz von 10%iger Pikrinsäurelösung in Eisessig unter Kühlung (PICCARD, *B.* **46**, 1859; vgl. auch WIELAND, *B.* **46**, 3302). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Bräunlichgelbe Prismen. F: 130—134°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton mit intensiv orangegelber Farbe; Absorptionsspektrum der Lösung in Eisessig: P. — Mit Wasser entsteht eine blaugrüne Lösung, aus der sich N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin abscheidet. Wird durch Benzol in die Komponenten gespalten. Oxydation mit Chromsäure in Eisessig: P. Wird durch Zinkstaub in Eisessig zu N.N.N'.N'-Tetraphenyl-benzidin und 2.4.6-Triamino-phenol reduziert. — Die Lösung in Schwefelsäure ist grünlich blau.

[1]) Vgl. S. 61 Anm. 2.

N - Methyl - N.N' - diäthyl - N' - benzyl - benzidin - N' - monohydroxymethylat $C_{25}H_{32}ON_2 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus molekularen Mengen N.N'-Dimethyl-N.N'-diäthyl-benzidin und Benzylbromid in Aceton (FRÖHLICH, *B.* **44**, 1062). — Bromid $C_{25}H_{31}N_2 \cdot Br$. Prismen (aus Aceton + Äther). F: 146—147° (Zers.).

p-Tolyl-[4-(4'-amino-diphenylyl-(4)-iminomethyl)-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{26}H_{23}ON_2I = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot I(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus molekularen Mengen p-Tolyl-[4-formyl-phenyl]-jodoniumbromid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 135) und Benzidin in siedendem Alkohol (WILLGERODT, UCKE, *J. pr.* [2] **86**, 281). — Bromid $C_{26}H_{22}N_2I \cdot Br$. Gelbes amorphes Pulver. F: 155°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

N.N'-Dibenzal-benzidin $C_{26}H_{20}N_2 = [-C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 224)*. Optisches Verhalten der Krystalle: FRIEDEL, GRANDJEAN, *C.* **1910** II, 711.

N.N' - Bis - [2 - nitro - benzal] - benzidin $C_{26}H_{18}O_4N_4 = [-C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2]_2$ *(S. 225)*. *B.* Aus Benzidin durch Einw. von 2 Mol 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1924). — Gelbe Prismen (aus Chloroform). F: 231,5—232,5° (korr.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Aceton, fast unlöslich in Petroläther. Über Farbänderung bei Temperaturwechsel vgl. S., CL.

N.N' - Bis - [4 - methyl - benzal] - benzidin $C_{28}H_{24}N_2 = [-C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2$ *(S. 225)*. Orientierung der flüssigen Krystalle an Krystallflächen: GRANDJEAN, *C. r.* **164**, 433.

N.N'-Dicinnamal-benzidin $C_{30}H_{24}N_2 = [-C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5]_2$ *(S. 226)*. Gelbes Pulver. F: 249° (korr.) (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* **113**, 33). Löst sich in Eisessig mit roter Farbe; sehr wenig löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Über Farbänderung bei Temperaturwechsel vgl. S., G.

N.N'-Bis-[naphthyl-(1)-methylen]-benzidin $C_{34}H_{24}N_2 = [-C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_{10}H_7]_2$. *B.* Aus α-Naphthaldehyd und Benzidin (GATTERMANN, *A.* **393**, 228). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 199°.

N-[Acetyl-isopropyliden]-benzidin $C_{17}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch allmählichen Zusatz von 1 Mol Acetylaceton zu einer siedenden Lösung von Benzidin in Xylol (TURNER, *Soc.* **107**, 1498). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol, Äther und Petroläther, leicht in Eisessig, Aceton, heißem Alkohol und heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform und Essigester. — Wird durch Säuren leicht hydrolysiert. — Hydrochlorid. Zersetzlich. — $2C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystalliner Niederschlag. Wurde nicht ganz rein erhalten. — Pikrat $C_{17}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich beim Erhitzen dunkel ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol. Zersetzt sich in alkoh. Lösung teilweise unter Abscheidung von Benzidinpikrat.

N.N' - Bis - [acetyl - isopropyliden] - benzidin $C_{22}H_{24}O_2N_2 = [-C_6H_4 \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von Benzidin mit überschüssigem Acetylaceton (TURNER, *Soc.* **107**, 1497). — Blaßgelbe oder braune Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in der Kälte in Benzol, Alkohol, Essigsäure, Aceton und in heißem Essigester, leicht in heißem Benzol und heißem Eisessig, sehr leicht in Chloroform. — Addiert 2 Mol Brom in Chloroform unter Bildung der Verbindung $C_{22}H_{24}O_2N_2Br_4$ (s. u.). Wird durch Salzsäure oder Salpetersäure hydrolysiert. Geht bei Einw. von konz. Schwefelsäure allmählich in Bis-[2.4-dimethyl-chinolyl-(6)] über.

Verbindung $C_{22}H_{24}O_2N_2Br_4$. *B.* Durch Einw. von Brom auf N.N'-Bis-[acetyl-isopropyliden]-benzidin in Chloroform (TURNER, *Soc.* **107**, 1498). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N.N'- Bis - [d - campheryliden - (3)] - benzidin $C_{32}H_{36}O_2N_2 = \left[-C_6H_4 \cdot N:C\!\!<^{C_8H_{14}}_{OC}\right]_2$.

a) Bei 276° schmelzende Form. *B.* Neben geringeren Mengen der bei 274° schmelzenden Form beim Kochen von [d-Campher]-chinon mit Benzidin in Alkohol (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 893). — Gelblichgrüne Prismen. F: 276°. Ist weniger löslich als die isomere Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: +1159,3° (in Chloroform; c = 0,49). — Wird durch alkoh. Salzsäure in Benzidin und [d-Campher]-chinon gespalten.

b) Bei 274° schmelzende Form. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Goldbraune Nadeln. F: 274° (F., SP.). Ist leichter löslich als die isomere Verbindung. $[\alpha]_D^{20}$: +1116,8° (in Chloroform; c = 0,48). — Verhält sich gegen alkoh. Salzsäure wie das höherschmelzende Isomere.

N-[Campheryl-(3)-methylen]-benzidin bezw. **N-[Campheryliden-(3)-methyl]-benzidin** $C_{23}H_{26}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC\langle{}^{|}_{OC}\rangle C_8H_{14}$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C\langle{}^{|}_{OC}\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus dem Benzidinderivat der Campheroxalsäure (S. 66) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder besser mit Nitrobenzol auf 150—155° (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1516). — Krystalle. F: 317—318°. — Ist gegen siedende konzentrierte Kalilauge und Salzsäure beständig.

N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-benzidin $C_{24}H_{18}O_2N_4 = [-C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH]_2$ bezw. $[-C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO]_2$. *B.* Durch Erwärmen von N.N'-Diphenyl-benzidin mit der berechneten Menge Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2651). Neben N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin und anderen Produkten bei Einw. von Natriumnitrit auf Diphenylamin in konz. Schwefelsäure und Zusatz von Eis zum Reaktionsgemisch (K., M.). — Gelblichrote bis braunrote Körner. Zersetzt sich bei etwa 290°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

N.N'-Bis-[benzoyl-isopropyliden]-benzidin $C_{32}H_{28}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzidin mit Benzoylaceton in Xylol auf 150° (TURNER, *Soc.* **111**, 4). – Krystalle (aus Pyridin oder Brombenzol). F: 238—239° (unkorr.). – Wird durch verd. Säuren in Benzoylaceton und Benzidin gespalten. Einw. von konz. Schwefelsäure bei 100—120°: T.

N.N'-Bis-[α-benzoyl-benzal]-benzidin $C_{40}H_{28}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. Zur Konstitution und zur Zusammensetzung vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 2480; vgl. auch FERRISS, T., *Soc.* **117**, 1140. *B.* Durch Erwärmen von Benzil und Benzidin in Eisessig (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1440). — Gelbgrüne Krystalle (aus Benzol oder Xylol). F: 239—240° (F., T.). Leicht löslich in heißem Benzol, Xylol und Pyridin, fast unlöslich in kaltem Benzol, Xylol, Alkohol und Eisessig (F., T.).

N-Methyl-N'-salicylal-benzidin $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von N-Methyl-benzidin und Salicylaldehyd in absol. Alkohol (RASSOW, BERGER, *J. pr.* [2] **84**, 272). — Braune Krystalle (aus Benzol). F: 194°. — Wird durch heiße verd. Schwefelsäure in Salicylaldehyd und N-Methyl-benzidin gespalten.

N.N'-Disalicylal-benzidin $C_{26}H_{20}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$ *(S. 226)*. Schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 442). Unlöslich in siedender 10%iger Natronlauge und in Ammoniak. Wird durch verd. Salzsäure tief orange gefärbt. — Wird bei kurzem Erwärmen mit verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

N.N'-Bis-[2-äthoxy-benzal]-benzidin $C_{30}H_{28}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther und Benzidin (GATTERMANN, *A.* **393**, 224). — Blätter (aus Alkohol). F: 137—138°.

N.N'-Bis-[3-nitro-salicylal]-benzidin $C_{26}H_{18}O_6N_4 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzidin mit 2 Mol 3-Nitro-salicylaldehyd in Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 268). — Hellrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unterhalb 275° nicht. Schwer löslich in siedendem Alkali.

N.N'-Bis-[5-nitro-salicylal]-benzidin $C_{26}H_{18}O_6N_4 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzidin mit 2 Mol 5-Nitro-salicylaldehyd in Alkohol (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 268). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unterhalb 275° nicht. Löst sich in siedendem Alkali teilweise.

N.N'-Dianisal-benzidin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Benzidin in Alkohol (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1172). — Gelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 257—258° (korr.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol. Farbänderung beim Belichten und bei Temperaturwechsel: S., F.

N.N'-Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)-methylen]-benzidin $C_{34}H_{24}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Benzidin mit 2 Mol 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 437). — Scharlachrot. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in siedendem Anilin oder Nitrobenzol unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in siedender 10%iger Natronlauge.

N.N'-Bis-(α-[1-oxy-naphthyl-(2)]-äthyliden)-benzidin $C_{36}H_{28}O_2N_2 = [-C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot OH]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetyl-naphthol-(1) mit Benzidin und geschmolzenem Zinkchlorid auf 150° (Torrey, Brewster, *Am. Soc.* **35**, 431). — Hellrotes, amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 210°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in siedender 30%iger Natronlauge. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit verd. Säuren. Einw. von siedendem Anilin, Nitrobenzol oder Eisessig: T., B.

N.N'-Bis-[2.3-dioxy-benzal]-benzidin $C_{26}H_{20}O_4N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2]_2$. *B.* Aus 2.3-Dioxy-benzaldehyd und Benzidin in Alkohol (Pauly, Schübel, Lockemann, *A.* **383**, 315). — Carminrotes Pulver. Schmilzt beim Erhitzen nicht. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N.N'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-benzidin $C_{28}H_{24}O_4N_2 = [-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit 1 Mol Benzidin in Alkohol (Noelting, *A. ch.* [8] **19**, 533). — Ziegelrote Tafeln (aus Chloroform). F: 232—233°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, löslich in siedendem Xylol und siedendem Chloroform. Ziemlich leicht löslich in Alkalien. — Die Lösungen in Alkali lassen sich längere Zeit kochen, ohne daß Zersetzung eintritt. Wird durch verd. Säuren sehr leicht gespalten.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-benzidin, N-Vanillal-benzidin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 226)*. Gelbliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 184—186° (korr.) (Senier, Forster, *Soc.* **107**, 458). — Zersetzt sich ab ca. 150° unter Braunfärbung. Löslich in Nitrobenzol mit roter Farbe, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. Über Farbänderung beim Reiben, bei Temperaturänderung oder bei Belichtung vgl. S., F.

N-Methyl-N.N'-diacetyl-benzidin $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-Methyl-benzidin-hydrochlorid mit etwas mehr als 3 Mol Acetanhydrid bis zur Lösung (Rassow, Berger, *J. pr.* [2] **84**, 271). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 238—239°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Unlöslich in verd. Salzsäure.

N-Methyl-N.N'-dibenzoyl-benzidin $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-benzidin-hydrochlorid und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Rassow, Berger, *J. pr.* [2] **84**, 271). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 231—233°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Unlöslich in verd. Säuren.

N.N'-Bis-[α-carbäthoxy-butyryl]-benzidin $C_{26}H_{32}O_6N_2 = [-C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Benzidin mit Äthylmalonsäurediäthylester auf 220° bis 230° (Remfry, *Soc.* **99**, 622). — Nadeln. F: 189°. Unlöslich in verd. Salzsäure.

N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-benzidin $C_{28}H_{20}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von Benzidin mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von wenig Nitrobenzol auf 100° (Cain, Brady, *Soc.* **101**, 2306). — Pulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Erhitzen gelb unter Bildung von N.N; N'.N'-Diphthalyl-benzidin (Syst. No. 3218). Gibt beim Erhitzen mit 4 Mol Resorcin unter Zusatz von wasserfreiem Zinkchlorid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2624). — $Na_2C_{28}H_{18}O_6N_2$. Blättchen.

$$\left[\begin{array}{c} C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4- \\ \text{O:}\langle\ \rangle\!=\!\text{C}\langle\ \rangle\text{O}\langle\ \rangle\cdot\text{OH} \end{array}\right]_2$$

N-[4'-Amino-diphenylyl-(4)]-N'-guanyl-guanidin, [4'-Amino-diphenylyl-(4)]-biguanid $C_{14}H_{16}N_6 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Benzidin mit 1 Mol Dicyandiamid in verd. Salzsäure (Cohn, *J. pr.* [2] **84**, 406). — Bitter schmeckende Krystalle (aus Anilin). F: 203—204°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Amylalkohol und Aceton, schwer in siedendem Pyridin und Anilin, sehr leicht in heißem Phenol. Überführung in Azofarbstoffe: C. — Das Sulfat ist leicht löslich.

N-Carboxymethyl-benzidin, Benzidinoessigsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Benzidin mit 1 Mol Chloressigsäure in Wasser auf dem Wasserbad (Reissert, *B.* **47**, 678). — Krystallpulver. F: 219—220° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in verd. Salzsäure. — Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Fällung. Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Natriumamid auf 190° und Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser und Luft 5.5'-Bis-[4-amino-phenyl]-indigo (Syst. No. 3774). — Hydrochlorid. Krystallinisch.

N.N-Bis-carboxymethyl-benzidin, Benzidin-N.N-diessigsäure $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von Benzidin mit 2 Mol Chloressigsäure in Sodalösung (REISSERT, *B.* **47**, 679). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Salzsäure). F: 210° (Zers.). Färbt sich beim Trocknen bläulich. Kaum löslich in Wasser, löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag.

N.N.N'.N'-Tetrakis-carboxymethyl-benzidin, Benzidin-N.N.N'.N'-tetraessigsäure $C_{20}H_{20}O_8N_2$ = $[-C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CO_2H)_2]_2$. *B.* Durch längeres Kochen von Benzidin mit 4 Mol Chloressigsäure in Sodalösung (REISSERT, *B.* **47**, 680). — Fast farblose Krystalle. F: 221° (Zers.). — Liefert bei der Destillation im Vakuum N.N.N'.N'-Tetramethyl-benzidin.

N.N'-Bis-[3-carboxy-benzal]-benzidin $C_{28}H_{20}O_4N_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Benzidin in Alkohol bei Zimmertemperatur (SIMONIS, *B.* **45**, 1586). — Schmilzt oberhalb 300°. — $Ag_2C_{28}H_{18}O_4N_2$.

Benzidinderivat der Campheroxalsäure $C_{24}H_{26}O_3N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:C(CO_2H)\cdot HC\langle{}^{|}_{OC}\rangle C_8H_{14}$ bezw. desmotrope Formen (*S. 232*). *B.* Aus Benzidin und Campheroxalsäure in heißem Benzol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1505, 1515). — Gelbe Krystalle. F: 208°. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Schwer löslich in Alkohol und Essigester. Löst sich in siedender Kalilauge oder Natriumcarbonat-Lösung langsam unter teilweiser Zersetzung. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure langsam in Benzidin und Campheroxalsäure gespalten. Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Nitrobenzol auf 155° N-[Campheryl-(3)-methylen]-benzidin (S. 64).

N-Nitroso-N.N'-bis-[4-nitroso-phenyl]-benzidin $C_{24}H_{17}O_3N_5$ = $HO\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot NO$ bezw. $ON\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Entstand in einem Fall beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-benzidin mit überschüssigem Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2651).

N.N'-Dinitroso-N.N'-diphenyl-benzidin $C_{24}H_{18}O_2N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure auf N-Nitroso-diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (MARQUEYROL, MURAOUR, *Bl.* [4] **15**, 511). Beim Behandeln von Diphenylamin in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis (KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45**, 2650). Durch Einw. der berechneten Menge Natriumnitritlösung auf N.N'-Diphenyl-benzidin in Eisessig + einem Tropfen Schwefelsäure in der Kälte (K., MI.). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Pyridin + Alkohol). F: 158—160° (Zers.) (WIELAND, WECKER, *B.* **55**, 1810), 149—150° (MA., MU.). Unlöslich in Wasser (K., MI.), fast unlöslich in Alkohol und Äther (WIE., WE.), leicht löslich in Essigsäure (K., MI.). — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Gasentwicklung mit blauer Farbe (K., MI.). Liefert beim Behandeln mit einem Gemisch von Essigsäure und Schwefelsäure eine blaue Lösung, die bei der Reduktion mit Zinkstaub N.N'-Diphenyl-benzidin gibt (MA., MU.).

Substitutionsprodukte des Benzidins.

2.2'-Dichlor-benzidin $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$ (*S. 234*). Nadeln (aus Wasser). F: 165° (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 723). — Die Lösung in heißem verdünntem Alkohol liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid N-Acetyl-2.2'-dichlor-benzidin und N.N'-Diacetyl-2.2'-dichlor-benzidin (C., M.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 235949, 238452, 243488, 278871; *C.* **1911 II**, 244, 1083; **1912 I**, 697; **1914 II**, 1013; *Frdl.* **10**, 803, 804; **12**, 334.

N-Acetyl-2.2'-dichlor-benzidin $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer heißen Lösung von 2.2'-Dichlor-benzidin in verd. Alkohol mit Acetanhydrid, neben N.N'-Diacetyl-2.2'-dichlor-benzidin (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 723). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther. Chloroform und Essigester, unlöslich in Benzol.

N.N'-Diacetyl-2.2'-dichlor-benzidin $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $[-C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Schmilzt oberhalb 310° (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 724). — Nadeln (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in 50%igem Alkohol, unlöslich in heißem Wasser, Äther, Aceton, Essigester und Chloroform (C., M.). — Liefert beim Nitrieren mit 2 Mol Salpeterschwefelsäure in der Kälte und Verseifen des Reaktionsproduktes durch Er-

wärmen mit 25%iger Schwefelsäure 6.6'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzidin (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 229029; *C.* **1911** I, 106; *Frdl.* **10**, 940).

3.3'-Dichlor-benzidin $C_{12}H_{10}N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ *(S. 234)*. Die Lösung in verd. Alkohol liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid N-Acetyl-3.3'-dichlor-benzidin und N.N'-Diacetyl-3.3'-dichlor-benzidin (Cain, May, *Soc.* **97**, 723). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 236856, 251479; *C.* **1911** II, 322; **1912** II, 1416; *Frdl.* **10**, 937; **11**, 455; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 423—426; zur Herstellung eines Küpenfarbstoffes: BASF, D. R. P. 236442; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 633.

N-Acetyl-3.3'-dichlor-benzidin $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben N.N'-Diacetyl-3.3'-dichlor-benzidin beim Behandeln einer Lösung von 3.3'-Dichlor-benzidin in verd. Alkohol mit Acetanhydrid (Cain, May, *Soc.* **97**, 723). — Nadeln. F: 104° bis 105°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

N.N'-Diacetyl-3.3'-dichlor-benzidin $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = [-C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig). F: 302° (Cain, May, *Soc.* **97**, 723).

2-Nitro-benzidin $C_{12}H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ *(S. 235)*. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 143° (Cain, May, *Soc.* **97**, 724). — Gibt bei Einw. von Acetanhydrid in verd. Alkohol N'-Acetyl-2-nitro-benzidin in quantitativer Ausbeute (C., M.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Vernet, *C.* **1913** I, 2131; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 427—429.

N.N'-Dibenzal-2-nitro-benzidin $C_{26}H_{19}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-benzidin und Benzaldehyd in Alkohol (Vernet, *C.* **1913** I, 2131). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol). F: 157°.

N'-[4-Nitro-benzal]-2-nitro-benzidin $C_{19}H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-benzidin mit 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (Vernet, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **35**, 155; *C.* **1913** I, 2131). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 200—201°.

N.N'-Bis-[4-nitro-benzal]-2-nitro-benzidin $C_{26}H_{17}O_6N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzaldehyd auf 0,5 Mol 2-Nitro-benzidin oder auf 1 Mol N'-[4-Nitro-benzal]-2-nitro-benzidin in heißem Alkohol (Vernet, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **35**, 155; *C.* **1913** I, 2131). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 205—206°.

N.N'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-2-nitro-benzidin $C_{28}H_{23}O_6N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (Vernet, *C.* **1913** I, 2131). — Rote Krystalle (aus Toluol). F: 200°.

N'-Acetyl-2-nitro-benzidin $C_{14}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* In quantitativer Ausbeute beim Behandeln von 2-Nitro-benzidin mit Acetanhydrid in verd. Alkohol (Cain, May, *Soc.* **97**, 725). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 186—187°. Löslich in Alkohol, heißem Wasser, Eisessig und Essigester, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in N.N'-Diacetyl-2-nitro-benzidin über.

N.N'-Diacetyl-2-nitro-benzidin $C_{16}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N'-Acetyl-2-nitro-benzidin mit Acetanhydrid (Cain, May, *Soc.* **97**, 725). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 310°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Chloroform, Äther und Benzol, schwer löslich in Eisessig.

2.2'-Dinitro-benzidin $C_{12}H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ *(S. 235)*. Bleibt beim Behandeln mit Acetanhydrid in verd. Alkohol fast unverändert, liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid N.N'-Diacetyl-2.2'-dinitro-benzidin (Cain, May, *Soc.* **97**, 724). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Vernet, *C.* **1913** I, 2131.

N.N'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzal]-2.2'-dinitro-benzidin $C_{28}H_{22}O_8N_4 = [-C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Aus berechneten Mengen 2.2'-Dinitro-benzidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (Vernet, *C.* **1913** I, 2131). — Braunrote Krystalle (aus Nitrobenzol).

N.N'-Diacetyl-2.2'-dinitro-benzidin $C_{16}H_{14}O_6N_4 = [-C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Dinitro-benzidin mit Acetanhydrid (Cain, May, *Soc.* **97**, 724). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 290° (Zers.). Unlöslich in Aceton, Äther und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform.

2.3'-Dinitro-benzidin $C_{12}H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 236)*. Wurde bis 1926 als 3.3'-Dinitro-benzidin aufgefaßt; zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1926**, 1760; LE F., MOIR, T., *Soc.* **1927**, 2330. — Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol, Natriumäthylat-Lösung und alkoh. Salzsäure: CAIN, MACBETH, STEWART, *Soc.* **103**, 587, 588. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Natriumhypochlorit und Natronlauge die Verbindung $C_{12}H_6O_4N_4$ (s. u.) (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2028). Verhalten bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bezw. mit Eisenpulver in Gegenwart von Ferrichlorid: CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 2303; HODGSON, *Soc.* **1926**, 2384; LE FÈVRE, MOIR, TURNER, *Soc.* **1927**, 2335. Liefert beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 150—160° N.N;N'.N'-Disuccinyl-2.3'-dinitro-benzidin (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078). Beim Erhitzen mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid auf 140—150° oder beim Kochen mit 1 Mol Phthalsäureanhydrid in wäßr. Suspension erhält man N.N(oder N'.N')-Phthalyl-2.3'-dinitro-benzidin (Syst. No. 3218) (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078; vgl. dazu LE F., T., *Soc.* **1926**, 2476; KUHN, JACOB, FURTER, *A.* **455**, 254). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol in 2.3'-Dinitro-diphenyl überführen (C., C., M., *Soc.* **101**, 2303). Ersatz der beiden Diazogruppen durch Halogene, Cyan und Rhodan: C., C., M., *Soc.* **103**, 2081. Beim Belichten einer Lösung von diazotiertem 2.3'-Dinitro-benzidin bei Zimmertemperatur erhält man eine Verbindung $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$ und ein Tetranitro-dioxy-benzerythren (Ergw. Bd. VI, S. 522) (C., C., M., *Soc.* **103**, 2084). Über die Bildung weiterer Verbindungen $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$ aus diazotiertem 2.3'-Dinitro-benzidin durch Einw. auf siedende Lösungen von Schwefelsäure + Natriumsulfat oder von Kupfersulfat vgl. C., C., M., *Soc.* **103**, 2083. Überführung in Azofarbstoffe: C., C., M., *Soc.* **103**, 2080.

Verbindung $C_{12}H_6O_4N_4$. *B.* Durch Kochen von 2.3'-Dinitro-benzidin mit überschüssigem Natriumhypochlorit und Natronlauge (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2028). — Orangerote Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 220°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

N.N'-Diformyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3'-Dinitro-benzidin, mit wasserfreier Ameisensäure (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2077). — Braungelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 188°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol.

N.N'-Diacetyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 2.3'-Dinitro-benzidin (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 2302). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Essigsäure bei ca. 60° 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure.

N.N'-Dibenzoyl-2.3'-dinitro-benzidin $C_{26}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3'-Dinitro-benzidin mit Benzoylchlorid (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2077). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 290°.

3.3'-Dinitro-benzidin $C_{12}H_{10}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 236)*. Wurde bis 1926 im allgemeinen als „3.5'-Dinitro-benzidin" bezeichnet. — *B.* Durch Verseifen von N.N'-Diacetyl-3.3'-dinitro-benzidin mit wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (EMDE, *C.* **1915** II, 278). — 100 cm³ Wasser von 100° lösen 0,012 g (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 2301). Absorptionsspektrum von Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und alkoh. Salzsäure: C., MACBETH, STEWART, *Soc.* **103**, 587, 588. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Natriumhypochlorit und Natronlauge Bis-benzofuroxan O_2N_2[Strukturformel]N_2O_2 (Syst. No. 4718) (GREEN, ROWE, *Soc.* **103**, 2026). Liefert beim Erhitzen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° N.N;N'.N'-Disuccinyl-3.3'-dinitro-benzidin (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078). Reagiert mit Phthalsäureanhydrid in siedender wäßriger Suspension nicht; beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 140—150° erhält man hauptsächlich N.N;N'.N'-Diphthalyl-3.3'-dinitro-benzidin und eine bei 265° schmelzende grüngelbe Verbindung (C., C., M., *Soc.* **103**, 2078). Eine Lösung von in starker Schwefelsäure diazotiertem 3.3'-Dinitro-benzidin liefert beim Zersetzen mit Kupferpulver und Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure Dichlor-tetranitro-benzerythren bezw. Dibrom-tetranitro-benzerythren (Ergw. Bd. V, S. 369), beim Behandeln mit Brom und Bromwasserstoffsäure und Zersetzung des entstandenen Perbromids mit Eisessig 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-diphenyl; mit Kaliumjodid entsteht 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-diphenyl, mit Kaliumcuprocyanid Tetranitro-benzerythren-dicarbonsäuredinitril (Ergw. Bd. IX, S. 423), mit Kaliumrhodanid Tetranitro-dirhodan-benzerythren (Ergw. Bd. VI, S. 522) (C., C., M., *Soc.* **103**, 2080). Beim Belichten einer diazotierten Lösung von 3.3'-Dinitro-benzidin bei Zimmertemperatur erhält man eine Verbindung $(C_{12}H_8O_6N_2)_x$ (?) und ein Tetranitro-dioxybenzerythren (Ergw. Bd. VI, S. 521) (C., C., M., *Soc.* **103**, 2084). Einw. von siedenden Lösungen von Kupfersulfat oder von Schwefelsäure + Natriumsulfat auf diazotiertes 3.3'-Dinitro-benzidin: C., C., M., *Soc.* **103**, 2083, 2084. Überführung in Azofarbstoffe: C., C., M., *Soc.* **103**, 2080.

N.N'-Diformyl-3.3'-dinitro-benzidin $C_{14}H_{10}O_6N_4 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Dinitro-benzidin mit wasserfreier Ameisensäure (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2077). — Goldgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 282° (Zers.).

N.N'-Diacetyl-3.3'-dinitro-benzidin $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 237)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 2302).

N.N'-Dibenzoyl-3.3'-dinitro-benzidin $C_{26}H_{18}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Dinitro-benzidin mit Benzoylchlorid (CAIN, COULTHARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 2077). — Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 298°.

6.6'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzidin $C_{12}H_8O_4N_4Cl_2 = [-C_6H_2Cl(NO_2) \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Nitrieren von N.N'-Diacetyl-2.2'-dichlor-benzidin mit 2 Mol Salpeterschwefelsäure in der Kälte und Verseifen des Reaktionsproduktes durch Erwärmen mit 25%iger Schwefelsäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 229029; *C.* **1911** I, 106; *Frdl.* **10**, 940). — Gelbes Pulver. F: ca. 255°. — Die Bis-diazoniumverbindung kuppelt mit β-Naphthol in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung eines roten Farbstoffs.

N.N'-Diphenyl-3.5.3'.5'-tetranitro-benzidin $C_{24}H_{16}O_8N_6 = [-C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Kochen von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-di-p-toluolsulfonyloxy-diphenyl mit der 8fachen Menge Anilin (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 609). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 271°.

6. ***4.5-Diamino-acenaphthen*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-5-amino-acenaphthen durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2858). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 140—142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Verfärbt sich an der Luft.

7. ***5.6-Diamino-acenaphthen*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. Formel I *(S. 237)*. *B.* Bei Reduktion von 5.6-Dinitro-acenaphthen mit einem großen Überschuß von Zinnchlorür und konz. Salzsäure (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2860). — Hellbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 160°. — Liefert beim Erhitzen mit Ameisensäure und Alkohol Aceperimidin (Formel II; Syst. No. 3487).

I. II. III.

Gibt beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol N.N'-Thiocarbonyl-5.6-diamino-acenaphthen (Syst. No. 3571). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 200° entsteht die Verbindung der Formel III (Syst. No. 3577); beim Zusammenbringen mit Phthalsäureanhydrid in Toluol entsteht eine Verbindung (bräunlichgelbe Blättchen), die bei 80° in die Verbindung der Formel III übergeht.

2. Diamine $C_{13}H_{14}N_2$.

1. ***2.2'-Diamino-diphenylmethan*** $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenylmethan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Bei Reduktion von 4.4'-Dichlor-2.2'-dinitro-diphenylmethan mit Zinn und alkoh. Salzsäure (MASCARELLI, TOSCHI, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 340; *G.* **42** I, 77). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 131°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, schwer in Petroläther und siedendem Wasser (M., T., Z.). — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazolösung auf 80° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4027) (DUVAL, *C. r.* **154**, 780). Die gleiche Verbindung erhält man neben 4.4'-Dichlor-2.2'-dijod-diphenylmethan bei Einw. von Kaliumjodid auf diazotiertes 4.4'-Dichlor-2.2'-diamino-diphenylmethan (M., T., *R. A. L.* [5] **21** I, 149; *G.* **42** I, 627). — **Hydrochlorid.** Krystalle. F: 148—150° (M., T., Z., *G.* **42** I, 78).

5.5'-Dichlor-2.2'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin mit 5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3467). — Krystalle (aus Methanol). F: 151°. Kp_{14}: 240—260°.

2. *2.4'-Diamino-diphenylmethan* $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

5-Chlor-2-methylamino-4'-dimethylamino-diphenylmethan (?) $C_{16}H_{19}N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CH_3$(?). *B.* Man behandelt 5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan in essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd und erwärmt das erhaltene Produkt mit verd. Säure (v. BRAUN, *B.* **49**, 700). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{21}N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3467). — Krystalle (aus Methanol). F: 144° (v. BR., KR.). — Gibt mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung ein Produkt, das beim Behandeln mit verd. Säure 5-Chlor-2-methylamino-4'-dimethylamino-diphenylmethan(?) liefert (v. BR., *B.* **49**, 700). Liefert beim Behandeln mit Jodacetonitril 5-Chlor-2(oder 4')-dimethylamino-4'(oder 2)-[methyl-cyanmethyl-amino]-diphenylmethan-jodmethylat und 5-Chlor-2.4'-bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-diphenylmethan (v. BR., KR., *B.* **46**, 3479). Gibt mit Bromcyan 5-Chlor-2.4'-bis-methylcyanamino-diphenylmethan (v. BR., KR.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 165° (v. BR., KR.).

5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{29}O_2N_2Cl = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Dijodid $C_{19}H_{27}N_2ClI_2$. F: 195° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3467). Sehr wenig löslich in Alkohol.

5-Chlor-2.4'-bis-methylcyanamino-diphenylmethan $C_{17}H_{15}N_4Cl = NC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — F: 157°.

5-Chlor-2 (oder 4')-dimethylamino-4' (oder 2)-[methyl-cyanmethyl-amino]-diphenylmethan-hydroxymethylat $C_{19}H_{24}ON_3Cl = NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder $HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_{19}H_{23}N_3Cl\cdot I$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan und Jodacetonitril (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — F: 141°.

5-Chlor-2.4'-bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-diphenylmethan $C_{19}H_{19}N_4Cl = NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Jodacetonitril auf 5-Chlor-2.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — F: 105°.

3. *3.3'-Diamino-diphenylmethan* $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 238)*. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-diphenylmethan mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SCHOLL, *M.* **39**, 236) oder mit Eisenpulver und Essigsäure auf dem Wasserbad (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* **37**, 374). — F: 53—54° (SCH.).

S. 238, Z. 9 v. o. statt „$2C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$" *lies* „$C_{13}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$".

3.3'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Bis-jodmethylat (s. u.) durch Destillation über Natronkalk im Wasserstoffstrom oder durch Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 180—190° im Einschlußrohr (SCHOLL, *M.* **39**, 236). — Gelbliches Öl. Fluoresciert grün.

3.3'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{30}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]_2$. — Dijodid $C_{19}H_{28}N_2I_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Diamino-diphenylmethan mit Methyljodid und Methanol auf 140—150° im Einschlußrohr (SCHOLL, *M.* **39**, 236). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°. — Bei der Destillation über Natronkalk im Wasserstoffstrom oder beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Einschlußrohr auf 180—190° entsteht 3.3'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan.

3.3'-Bis-acetamino-diphenylmethan $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3'-Diamino-diphenylmethan mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* **37**, 374). — Blättchen. F: 193°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Beim Erwärmen mit Brom und Eisessig auf 50° entsteht 6.6'-Dibrom-3.3'-bis-acetamino-diphenylmethan.

6.6'-Dibrom-3.3'-diamino-diphenylmethan $C_{13}H_{12}N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 6.6'-Dibrom-3.3'-bis-acetamino-diphenylmethan mit alkoh. Salzsäure (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* **37**, 375). — Krystalle (aus Alkohol). F: 114°. — Färbt sich an der Luft braun. Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol vorwiegend 2.2'-Dibrom-diphenylmethan. — $C_{13}H_{12}N_2Br_2 + 2HCl$. Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_2Br_2 + 2H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser).

6.6'-Dibrom-3.3'-bis-acetamino-diphenylmethan $C_{17}H_{16}O_2N_2Br_2 = CH_2[C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.3'-Bis-acetamino-diphenylmethan und Brom in Eisessig bei 50° (THORP, WILDMAN, *Am. Soc.* **37**, 374). — Blättchen (aus Eisessig). F: 284°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff.

4. ***4.4'-Diamino-diphenylmethan*** $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 238)*. F: 92,5°; Kp_{18}: 257°; Kp_{768}: 398—399° (MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* 31, 343). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 4.4'-Bis-[4-amino-benzyl]-azoxybenzol (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 269). Beim Kochen mit Natriumsulfid und Schwefel und nachfolgenden Behandeln mit verd. Salzsäure entsteht 4.4'-Diamino-benzophenon (BASF, D. R. P. 289108; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 207). Beim Erhitzen mit Arsensäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure erhält man Di-[chinolyl-(6)]-methan (BORSCHE, KIENITZ, *B.* **43**, 2334). Einw. von Benzochinon in Alkohol oder Essigsäure: H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 135. Kondensation mit 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2): BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 708. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Dunkelbraune Prismen. F: 132,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346). — Verbindung mit Benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_4O_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4) und 4.4'-Diamino-diphenylmethan in heißem Benzol (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **82**, 410). Schwarze Tafeln. F: 72—73°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Essigester und Äther, unlöslich in Petroläther. Ist ziemlich unbeständig. Zersetzt sich beim Kochen mit Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Salzsäure mit roter, in Salpetersäure mit braunroter Farbe.

4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylmethan $C_{15}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 239)*. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon mit Anilin und Anilinhydrochlorid (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1075). — F: 90—91°.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan, N.N.N'.N'-Tetramethyl-4.4'-diamino-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 239)*. *B.* Man erhitzt Dimethylanilin an der Luft mit Salzsäure auf 120°, mit Zinkchlorid auf 200—220° oder mit Benzoesäure auf Siedetemperatur (WALTER, *C.* **1911** I, 879). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Benzoesäure und Phosphorpentoxyd auf 220° (NEUNDLINGER, *A.* **409**, 187) oder bei Einw. von Luft auf Dimethylanilin in Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (W.). Entsteht beim Erwärmen von Dimethylanilin und Formaldehyd mit verd. Schwefelsäure (CARNEY, *Am. Soc.* **34**, 33). Beim Kochen von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan mit Ameisensäure und Natriumformiat (GUYOT, KOVACHE, *C. r.* **156**, 1326; Ko., *A. ch.* [9] **10**, 242). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzylalkohol mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2994). Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit unterphosphoriger Säure und Alkohol (FOSSE, *C. r.* **150**, 179; *Bl.* [4] **7**, 234). Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol oder 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol mit Ameisensäure und Natriumformiat (G., Ko.; Ko., *A. ch.* [9] **10**, 241, 244). Beim Kochen von Phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-sulfon mit Zinkstaub und Salzsäure (HINSBERG, *B.* **50**, 471). Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure (FISCHL, *M.* **35**, 531). Aus dem Hydrazon des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenons beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 126) oder beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf ca. 160—180° (WOLFF, *A.* **394**, 92). — F: 91—92° (H.). Photoelektrisches Verhalten: VOLMER, *Z. El. Ch.* **21**, 115. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (BASF, D. R. P. 287994; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 207). Überführung in Farbstoffe: AGFA, D. R. P. 288841; *C.* **1916** I, 86; *Frdl.* **12**, 237. — Über eine Verbindung mit WO_3 vgl. KAFKA, *Fr.* **52**, 605. — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $2C_{17}H_{22}N_2 + C_6H_4O_4N_2$. Granatrote Krystalle. F: 76° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{22}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 114—114,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 791).

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(C_2H_5)]_2$. *B.* Beim Kochen von Methyläthylanilin mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (FRÖHLICH, *B.* **44**, 1062). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40°. Kp_{40}: 282°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton und Säuren.

4.4'-Bis-[methyl-(β-chlor-äthyl)-amino]-diphenylmethan $C_{19}H_{24}N_2Cl_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2Cl)]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 274). — Blättchen (aus Alkohol). F: 97—98°. Löslich in Alkohol und Äther. — Pikrat. Pulver. F: 147°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-[methyl-(β-brom-äthyl)-amino]-diphenylmethan $C_{19}H_{24}N_2Br_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CH_2Br)]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin mit Formaldehyd und Bromwasserstoffsäure (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **51**, 274). — F: 115—116°.

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2(C_2H_5)(OH)]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-

diphenylmethan und Methyljodid (WEDEKIND, GOOST, *B.* 52, 459). Nadeln (aus Methanol + Aceton). F: 203°.

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-mono-hydroxyäthylat $C_{21}H_{32}ON_2$ = $HO\cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)(C_2H_5)$. — Additionelle Verbindung aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-mono-jodäthylat und 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan $C_{21}H_{31}N_2\cdot I + C_{19}H_{26}N_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan und Äthyljodid (WEDEKIND, GOOST, *B.* 52, 459). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 144—145°.

4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmethan, N.N.N'.N'-Tetraäthyl-4.4'-diamino-diphenylmethan $C_{21}H_{30}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 242*). *B.* Man erwärmt Diäthylanilin mit Salzsäure und Formaldehyd auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 2996; VOTOČEK, KÖHLER, *B.* 46, 1760). — Krystalle (aus Alkohol). F: 41° (v. BR., KR.; V., Kö.). Kp_{10}: 253° (v. BR., KR.). — Bei der Oxydation des Dihydrochlorids mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung entsteht 4.4'-Bis-diäthylamino-benzhydrol (V., Kö.). — Pikrat. F: 191° (v. BR., KR.). Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-methylpropylamino-diphenylmethan $C_{21}H_{30}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)]_2$. *B.* Beim Kochen von Methylpropylanilin mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure (FRÖHLICH, *B.* 44, 1068). — Kp_{40}: 295—297°.

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-mono-hydroxypropylat $C_{22}H_{34}ON_2$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan mit Propyljodid; die hierbei entstehende Additionsverbindung aus dem Mono-jodpropylat des 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethans und 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan (s. u.) läßt sich durch wäßrig-methylalkoholisches Ammoniak oder durch nacheinanderfolgende Behandlung mit Silberoxyd und Kaliumjodid in das normale Jodid (s. u.) überführen (WEDEKIND, GOOST, *B.* 52, 451). — Jodid $C_{22}H_{33}N_2\cdot I$. Krystalle. F: 158°. Färbt sich nach einiger Zeit braun. — Additionsverbindung aus dem Jodid und 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan $C_{22}H_{33}N_2\cdot I + C_{19}H_{26}N_2$. Krystalle (aus Methanol). F: 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton; 100 cm^3 Alkohol lösen bei 25° 2 g. Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und Chloroform: W., G. Wird durch wäßrig-methylalkoholisches Ammoniak in die Komponenten gespalten. Verhalten gegen Silberchlorid und [d-campher]-β-sulfonsaures Silber: W., G. — Additionsverbindung aus dem Perchlorat und 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan $C_{22}H_{33}N_2\cdot ClO_4 + C_{19}H_{26}N_2$. Rötliche Krystalle (aus Methanol). F: 133,5°. — Nitrat $C_{22}H_{33}N_2\cdot NO_3$. Bräunliche Krystalle. F: 155,5°.

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-mono-hydroxyisobutylat $C_{23}H_{36}ON_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_2H_5$. — Additionsverbindung aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-mono-jodisobutylat und 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan $C_{23}H_{35}N_2\cdot I + C_{19}H_{26}N_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan und Isobutyljodid (WEDEKIND, GOOST, *B.* 52, 459). Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°.

4.4'-Bis-äthylallylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{25}H_{38}O_2N_2$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)(OH)]_2$. *B.* Das Dibromid bezw. Dijodid entsteht beim Behandeln von 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan mit Allylbromid bezw. -jodid in Alkohol (FRÖHLICH, *B.* 44, 1063, 1066). — Dibromid $C_{25}H_{36}N_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 205° (Zers.). Versuch einer Spaltung in optische Antipoden mit Hilfe von [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber: FR. — Dijodid $C_{25}H_{36}N_2I_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Läßt sich durch Umsetzung mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber und Behandlung der erhaltenen diastereoisomeren [d-Campher]-β-sulfonate mit Kaliumjodid in optische Antipoden spalten; die höchsten beobachteten Drehwerte waren $[\alpha]_D$: —11,1° (in 60%igem Alkohol; c = 1,1) bezw. $[\alpha]_D$: +4,8° (in 60%igem Alkohol; c = 1,3). — Dinitrat $C_{25}H_{36}N_2(NO_3)_2$. Alkoholhaltige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt alkoholfrei bei 164—165° (Zers.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{25}H_{36}N_2(O_3S\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Das dem linksdrehenden Jodid entsprechende Salz krystallisiert aus Alkohol mit Krystallalkohol und schmilzt alkoholfrei bei 159—160°; die (durch fraktionierte Fällung der alkoh. Lösung mit Äther gewonnene) optisch reinste Fraktion zeigte $[\alpha]_D$: +4,1° (in Wasser; c = 1,9). Das dem rechtsdrehenden Jodid entsprechende Salz ist ölig.

4.4'-Bis-propylallylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{27}H_{42}O_2N_2$ = $CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot C_2H_5)(CH_2\cdot CH:CH_2)(OH)]_2$. *B.* Das Dibromid bezw. Dijodid entsteht bei Einw. von Allylbromid bezw. -jodid auf 4.4'-Bis-methylpropylamino-diphenylmethan in Alkohol (FRÖHLICH, *B.* 44, 1069). — Dibromid $C_{27}H_{40}N_2Br_2$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 135° (Zers.). — Dijodid $C_{27}H_{40}N_2I_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 140° (Zers.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{27}H_{40}N_2(O_3S\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 130° (Zers.). $[\alpha]_D$: +12,07° (in Wasser; c = 2).

4.4'-Dianilino-diphenylmethan $C_{25}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei Einw. von Kupferpulver auf diazotiertes 4.4'-Bis-[4-amino-anilino]-diphenylmethan (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 738). — Nadeln (aus Ligroin). F: 114°. Leicht löslich außer in Petroläther; löslich in konz. Säuren. — Geht beim Schmelzen in die höherschmelzende Form (s. u.) über. Gibt mit Chloranil in heißer alkoholischer Salzsäure eine blaugrüne Färbung.

b) Höherschmelzende Form. *B.* s. o. — Nadeln (aus Ligroin). F: 121—122° (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 739).

4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-hydroxypropylat-hydroxybenzylat $C_{39}H_{42}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid-Jodid entsteht aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan-jodpropylat und Benzylbromid (WEDEKIND, GOOST, *B.* **52**, 456, 457). — Das Bromid-Jodid läßt sich durch fraktionierte Krystallisation aus Methanol oder Alkohol in eine schwer lösliche krystallinische Fraktion, die sich bei ca. 175° zersetzt, und eine nur teilweise feste Fraktion zerlegen. — Dijodid $C_{29}H_{40}N_2I_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. — Diperchlorat $C_{29}H_{40}N_2(ClO_4)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 221°.

4.4'-Bis-äthylbenzylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{33}H_{42}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)]_2$. *B.* Das Dibromid oder das Dijodid entsteht aus 4.4'-Bis-methyläthylamino-diphenylmethan beim Behandeln mit Benzylbromid bezw. Benzyljodid in Alkohol (FRÖHLICH, *B.* **44**, 1067). — Dibromid $C_{33}H_{40}N_2Br_2$. Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Dijodid $C_{33}H_{40}N_2I_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130° (Zers.). Zersetzt sich leicht. — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{33}H_{40}N_2(O_3S\cdot C_{10}H_{15}O)_2$. Prismen. F: 130—140°. $[\alpha]_D$: +10,48° (in Wasser; c = 1,6).

4-Dimethylamino-4'-benzalamino-diphenylmethan $C_{22}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylmethan mit Benzaldehyd in Alkohol (BINZ, LIMPACH, *B.* **48**, 1076). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

4.4'-Bis-benzamino-diphenylmethan $C_{27}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan, Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2995). — Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 250°.

4-Methylamino-4'-methylcyanamino-diphenylmethan $C_{16}H_{17}N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-methylcyanamino-diphenylmethan mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2602). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4.4'-Bis-methylcyanamino-diphenylmethan $C_{17}H_{16}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)(CN)]_2$ (*S. 243*). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad 4-Methylamino-4'-methylcyanamino-diphenylmethan (v. BRAUN, *B.* **49**, 2602).

4.4'-Bis-[4-amino-anilino]-diphenylmethan $C_{25}H_{24}N_4 = CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-[2-sulfo-4-amino-anilino]-diphenylmethan mit konz. Salzsäure auf 100° unter Druck (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 738). — Nadeln (aus Toluol). F: 131°. Leicht löslich außer in Äther und Petroläther. — $C_{25}H_{24}N_4 + 4HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

4-Methylnitrosamino-4'-methylcyanamino-diphenylmethan $C_{16}H_{16}ON_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CN)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-4'-methylcyanamino-diphenylmethan (v. BRAUN, *B.* **49**, 2602). — Schwach gelb. F: 121°.

3-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{21}N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3470). — Flüssigkeit. Kp_{12}: 248—250°. — Pikrat. F: 166—167°.

3-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{29}O_2N_2Cl = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Dijodid $C_{19}H_{27}ClN_2I_2$. *B.* Aus 3-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3470). — Krystalle (aus Wasser). F: 201°.

2.2'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-dimethylanilin mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3463). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96° bis 97°. Kp_9: 272—276°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich von 230° an. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Rotgelbes Krystallpulver. F: 130° bis 133°. Schwer löslich in Alkohol.

3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenylmethan $C_{13}H_{12}N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ *(S. 244)*. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Methylen-bis-[2-chlor-anilin] mit überschüssiger Salzsäure und o-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (M. MAYER, *B.* **47**, 1161). — Schuppen (aus Alkohol). F: 110°. — Gibt beim Erhitzen mit o-Chlor-anilin und etwas Nitrotoluol und Ferrochlorid einen Triphenylmethanfarbstoff.

3.3'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = CH_2[C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol mit N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3470). Entsteht in geringerer Menge beim Erwärmen von N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BR., KR., *B.* **46**, 3469). — Öl. Kp_{10}: 258—260°.

α.α-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan, Tetramethyldiaminobenzophenonchlorid $C_{17}H_{20}N_2Cl_2$.

a) Benzoide Form $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 244)*. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der chinoiden Form (s. u.) in Chloroform (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 734). — $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl$. Färbt sich beim Erhitzen auf 120° grün, schmilzt unscharf bei 180° (Zers.). Löst sich in konz. Salzsäure mit rotgelber Farbe. Gibt mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Platinchlorid sehr unbeständige, tief gefärbte Doppelsalze.

Eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl$, die mit dem obigen Hydrochlorid vielleicht identisch ist, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Cl_2$ (aus 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon; s. u.) in Chloroform (ST., B., *B.* **43**, 735). Rötlichgelber Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird. Ist in trocknem Zustand beständig. Löslich in Wasser mit blauer Farbe, die grünstichiger ist als bei dem Derivat des 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenons. Wird beim Überleiten von Chlorwasserstoff farblos, färbt sich beim Aufbewahren über Kaliumhydroxyd wieder gelb. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension in Chloroform entsteht bei 0° ein rotbraunes Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur unter Chlorwasserstoff-Abgabe zu gelben Nadeln erstarrt.

b) Chinoide Form $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl{:}C{<}^{CH:CH}_{CH:CH}{>}C{:}N(CH_3)_2Cl$ *(S. 245)*. *B.* Beim Einleiten von chlorwasserstofffreiem Phosgen in eine Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Benzol oder Chloroform (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 734). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Blauer Niederschlag. — Gibt in Chloroform beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung ein gelbes Öl, das bei Zimmertemperatur unter Chlorwasserstoff-Abgabe in das Dihydrochlorid der benzoiden Form (s. o.) übergeht.

Eine Verbindung $C_{17}H_{20}N_2Cl_2$, die mit der vorangehenden vielleicht identisch ist, entsteht beim Einleiten von chlorwasserstofffreiem Phosgen in eine Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon in Benzol (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 735). — Wurde nicht rein erhalten. Blaue Krystalle. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Chloroform entsteht das gelbe Dihydrochlorid $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl$ (s. o.).

2.2'-Dijod-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{20}N_2I_2 = CH_2[C_6H_3I \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Man diazotiert 2.2'-Diamino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan und behandelt die entstandene Bis-diazo-Verbindung mit Kaliumjodid (MASCARELLI, TOSCHI, ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] **19** II, 341; *C.* **42** I, 82). — Blättchen (aus Alkohol) bezw. Nadeln (aus Essigester). F: 123°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in siedendem Alkohol, schwer in Petroläther.

2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenylmethan $C_{13}H_{12}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ *(S. 245)*. Zur *Darst.* aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan vgl. BENDA, *B.* **45**, 1791; MONTAGNE, VAN CHARANTE, *R.* **31**, 345; EHRLICH, BAUER, *B.* **48**, 505. — F: 210° (M., v. CH.), 211—212° (BUTLER, ADAMS, *Am. Soc.* **47**, 2613, 2616). — $2C_{13}H_{12}O_4N_4 + H_2SO_4$. Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 235—236° (BU., A.). — $C_{13}H_{12}O_4N_4 + H_2SO_4$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 228—229° (Zers.) (BU., A.). Wandelt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in das vorangehende Salz um.

3.3'-Dichlor-x.x-dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan $C_{17}H_{18}O_4N_4Cl_2 = CH_2[C_6H_2Cl(NO_2) \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan und Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3470). — Tiefgelb. F: 144°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in verd. Säuren.

5. ***4.4'-Diamino-3-methyl-diphenyl, 3-Methyl-benzidin*** $C_{13}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ (*S. 247*). Kp_4: 225° (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1653). — Überführung in einen gelben Farbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel: BAYER & Co., D. R. P. 292148; *C.* **1916** II, 43; *Frdl.* **13**, 565. — Pikrat $C_{13}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Verfärbt sich bei 186°, schmilzt bei 204° (v. BR., M.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Dimethyl-3-methyl-benzidin $C_{15}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Verseifung von N.N'-Dimethyl-N.N'-dicyan-3-methyl-benzidin (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1655). — Öl. Destilliert nicht ohne Zersetzung.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man erwärmt das Monojodmethylat des N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidins unter 4 mm Druck auf 180—200° (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1654). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 70°. Schwer löslich in Petroläther. — Liefert mit 2 Mol Salpetersäure in konz. Schwefelsäure N.N.N'.N'-Tetramethyl-6.2'-dinitro-3-methyl-benzidin. Beim Erwärmen mit Jodacetonitril erhält man N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-cyanmethyl-3-methyl-benzidin, N.N.N'-Trimethyl-N'-cyanmethyl-3(oder 3')-methyl-benzidin-mono-jodmethylat und N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin-bis-jodmethylat. Beim Erwärmen mit Bromcyan entsteht N.N'-Dimethyl-N.N'-dicyan-3-methyl-benzidin. — Hydrochlorid. Hygroskopisch. — Chloroplatinat. Zersetzlich. — Pikrat. Amorph. F: 193°.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin-monohydroxymethylat $C_{18}H_{26}ON_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-benzidin mit $5^1/_2$ Mol Methyljodid und Sodalösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1654). Krystalle (aus Wasser). F: 155° bis 156°. Leicht löslich in warmem Wasser. Beim Erhitzen auf 180—200° unter 4 mm Druck entsteht N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin-bis-hydroxymethylat $C_{19}H_{30}O_2N_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Dijodid $C_{19}H_{28}N_2I_2$. *B.* Durch Erwärmen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1656). Neben anderen Produkten bei Einw. von Jodacetonitril auf N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin in der Wärme (v. BR., M.). Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

N.N'-Dimethyl-N.N'-dicyan-3-methyl-benzidin $C_{17}H_{16}N_4 = CH_3 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin mit der gleichen Gewichtsmenge Bromcyan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1655). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N.N'-Trimethyl-N'-cyanmethyl-3(oder 3')-methyl-benzidin-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{25}ON_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ oder $NC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{24}N_3 \cdot I$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin mit Jodacetonitril auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1655). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145—148°.

N.N'-Dimethyl-N.N'-bis-cyanmethyl-3-methyl-benzidin $C_{19}H_{20}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin mit Jodacetonitril auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1655). — Krystalle (aus Alkohol). F: 93—94°. Unlöslich in Säuren.

N.N'-Dinitroso-N.N'-dimethyl-3-methyl-benzidin $C_{15}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(NO) \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-3-methyl-benzidin (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1655). — F: 195°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

N.N.N'.N'-Tetramethyl-6.2'-dinitro-3-methyl-benzidin $C_{17}H_{20}O_4N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N.N'.N'-Tetramethyl-3-methyl-benzidin beim Behandeln mit 2 Mol HNO_3 in konz. Schwefelsäure (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1654). — Gelbrote Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 110°.

3. Diamine $C_{14}H_{16}N_2$.

1. ***2.2'-Diamino-dibenzyl, α.β-Bis-[2-amino-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-dibenzyl $C_{14}H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Beim Nitrieren von 2.2'-Diamino-dibenzyl in konz. Schwefelsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 802). — Orangefarbene Krystalle. F: 254°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion 2.4.2'.4'-Tetraamino-dibenzyl.

2. ***4.4'-Diamino-dibenzyl, α.β-Bis-[4-amino-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (*S. 248*). *B.* Beim Überleiten von p-Toluidin-Dampf über eine rotglühende Platinspirale (MEYER, HOFMANN, *M.* **38**. 348). — Blättchen (aus Wasser). F: 135—136°.

3. ***α.α'-Diamino-dibenzyl, α.β-Diamino-α.β-diphenyl-äthan, α.α'-Diphenyl-äthylendiamin*** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$.

a) ***Inakt. spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin, racemisches Stilbendiamin*** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ *(S. 249)*. F: 90—92° (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 208). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl$. Krystallisiert aus Wasser oder verd. Salzsäure ohne Krystallwasser. F: 251° (korr.; Zers.). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallwasserfreie Nadeln.

N.N'-Disalicylal-α.α'-diphenyl-äthylendiamin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 200—201° (korr.) (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 209).

b) ***Inakt. nicht spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin, Mesostilbendiamin*** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ *(S. 250)*. *B.* Bei der Reduktion von Benzil-oxim-hydrazon mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 289). Entsteht aus 2-Oxy-4.5-diphenyl-2.5-dihydro-imidazol in geringer Menge beim Kochen mit konz. Salzsäure, in größerer Menge beim Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig (BILTZ, *A.* **391**, 184, 190). Aus 4.5-Diphenyl-imidazolidon-(2) in sehr geringer Menge beim Kochen mit konz. Salzsäure, in größerer Menge beim Kochen mit Bromwasserstoff-Eisessig (B., *A.* **391**, 178, 179). Beim Kochen von 2-Mercapto-4.5-diphenyl-2.5-dihydro-imidazol mit Natrium und Amylalkohol (B., KREBS, *A.* **391**, 205). In geringer Menge beim Kochen von 2-Thion-4.5-diphenyl-1.2-dihydro-imidazol mit Natrium und Amylalkohol (B., KR., *A.* **391**, 204). — Blättchen (aus Äther). F: 120—121° (B., KR., *A.* **391**, 206). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Salzsäure). F: 256° (korr.; Zers.) (B., KR.). Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, kaum in den übrigen organischen Lösungsmitteln (B., KR.). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HBr$. Prismen (aus Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei 276—278° (korr.) (B., *A.* **391**, 190). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen. F: 265° (korr.; Zers.) (B., KR.). — Pikrat. F: 225° (D., SP.).

N.N'-Dibenzal-α.α'-diphenyl-äthylendiamin $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 251)*. F: 164° (korr.) (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 207).

N.N'-Disalicylal-α.α'-diphenyl-äthylendiamin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_5$ *(S. 251)*. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 205° (korr.) (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 207).

N.N'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 251)*. Nadeln oder Prismen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nach dem Sublimieren im Vakuum bei ca. 350° (korr.) (BILTZ, KREBS, *A.* **391**, 207). Läßt sich bei Atmosphärendruck ohne Zersetzung destillieren, der Siedepunkt liegt wenig oberhalb des Schmelzpunktes.

c) ***Inakt. Derivate des α.α'-Diphenyl-äthylendiamins*** $C_{14}H_{16}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, ***deren Konfiguration nicht bekannt ist.***

N.N'.α.α'-Tetraphenyl-äthylendiamin, α.β-Dianilino-α.β-diphenyl-äthan $C_{26}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 253)*. *B.* Man behandelt Benzalanilin in Äther mit Natrium-Pulver unter Luftausschluß und versetzt die entstandene Dinatrium-Verbindung (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 484; SCHL., D. R. P. 292310; *C.* **1916** II, 114; *Frdl.* **13**, 214). — Platten (aus Alkohol). F: 138—139°. — Dinatrium-Verbindung $Na_2C_{26}H_{22}N_2$. Pulver (aus Äther + Gasolin). Löslich in Äther mit hellgelber Farbe. Färbt sich an der Luft sofort rot und zersetzt sich dann. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung in Äther entsteht das Dinatrium-Salz des α.β-Bis-carboxyanilino-α.β-diphenyl-äthans.

N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin, α.β-Di-p-toluidino-α.β-diphenyl-äthan $C_{28}H_{28}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Benzyl-p-toluidin in einer höherschmelzenden und in einer niedrigerschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von Benzal-p-toluidin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat an einer Kupfer-Kathode (LAW, *Soc.* **101**, 157). — Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Amylalkohol). F: 178—179°. — Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. — Beide Formen werden durch Salpetersäure zu Benzil oxydiert.

α.β-Bis-carboxyanilino-α.β-diphenyl-äthan $C_{28}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH[N(C_6H_5)(CO_2H)] \cdot CH[N(C_6H_5)(CO_2H)] \cdot C_6H_5$. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung der Dinatrium-Verbindung des α.β-Dianilino-α.β-diphenyl-äthans (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 484). — $Na_2C_{28}H_{22}O_4N_2$. Weißes Pulver. Geht beim Ansäuern in α.β-Dianilino-α.β-diphenyl-äthan über.

4. ***4.4'-Diamino-2-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

4.4'-Bis-dimethylamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{24}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzylalkohol mit Dimethyl-m-toluidin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3064). Beim Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin mit Dimethyl-m-toluidin und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BR., KR., AU.). — Gelbes Öl. Kp_8: 240—244°. — Verhalten gegen Jodacetonitril: v. BR., KR., *B.* **46**, 3478. Bei Einw. von Bromcyan entsteht 4.4'-Bis-methylcyanamino-2-methyl-diphenylmethan (v. BR., KR.). Gibt ein bei 205° schmelzendes Jodmethylat (v. BR., KR.). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (v. BR., KR., AU.). Schwärzt sich von 150° an; F: 188—190°. — Pikrat. Schmilzt unscharf etwas oberhalb 70° (v. BR., KR., AU.).

4.4'-Bis-methylcyanamino-2-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478). — Krystalle. F: 125°.

5. ***4.4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

4-Amino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 254)*. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon mit salzsaurem o-Toluidin und Bleiacetat (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°.

4-Methylamino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 254)*. *B.* Man erwärmt polymeren Anhydro-[4-methylamino-3-methyl-benzylalkohol] (Syst. No. 1855) in saurer Lösung mit Dimethylanilin auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3058).

4.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{24}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Dimethylanilin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2990). Aus dem Mono-jodmethylat des 4.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethans bei der Destillation im Vakuum (v. BR., KR., AUST, *B.* **46**, 3065). — Öl. Kp_{17}: 247—249° (v. BR., KR.). — Beim Behandeln mit Bromcyan entsteht 4.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BR., KR., *B.* **46**, 3478). — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 183° (v. BR., KR.; v. BR., KR., AU.). Sehr wenig löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{28}ON_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ oder $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{27}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methylamino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3065). — Krystalle (aus Wasser). F: 152°. — Beim Erhitzen im Vakuum entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan.

4-Amino-4'-diäthylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{24}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 255)*. *B.* Aus 4.4'-Bis-diäthylamino-dibenzylsulfon durch Erhitzen mit o-Toluidin, salzsaurem o-Toluidin und Bleiacetat (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1076). — Prismen (aus Alkohol). F: 59—60°.

4.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{18}N_4 = CH_3 \cdot N(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 4.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96—97°.

6. ***6.4'-Diamino-3-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$.

6.4'-Bis-methylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2604). — Krystalle. F: 57°.

4'-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{20}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol, Anilin und 15%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2987). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{17}: 220—224°.

6-Amino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{20}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzyl]-p-toluidin und p-Toluidin in Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3065). — Blättchen (aus Alkohol). F: 87°. Kp_{18}: 240—245°. — Pikrat. F: 180—181°.

6(oder 4')-Methylamino-4'(oder 6)-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylcarbinol in saurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **49**, 699). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. — Gibt mit Bromcyan 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan.

6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{24}N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol, Dimethylanilin und Zinkchlorid bei 180° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2987). Bei der Destillation des Bis-jodmethylats des 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethans unter vermindertem Druck (v. BR., KR., AUST, *B.* **46**, 3066). — Krystalle. F: 84° (v. BR., KR., AU.). Kp_{16}: 250° bis 252° (v. BR., KR.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylcarbinol (v. BR., *B.* **49**, 698). Beim Behandeln mit Jodacetonitril erhält man 6(oder 4')-Dimethylamino-4'(oder 6)-[methyl-cyanmethyl-amino]-3-methyl-diphenyl-methan-mono-jodmethylat und 6.4'-Bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-3-methyl-diphenylmethan (v. BR., KR., *B.* **46**, 3478). Durch Einw. von Bromcyan entsteht 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BR., KR., *B.* **46**, 3478). — $C_{18}H_{24}N_2 + 2HCl$. F: 203° (v. BR., KR., *B.* **45**, 2988). — Chloroplatinat. Gelblicher amorpher Niederschlag. Wird bei 130° schwarz, schmilzt bei 197° (v. BR., KR., *B.* **45**, 2988). — Pikrat $C_{18}H_{24}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Blättchen. F: 180—182° (v. BR., KR., *B.* **45**, 2988). Sehr wenig löslich in Alkohol.

6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{32}O_2N_2$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Dijodid $C_{20}H_{30}N_2I_2$. *B.* Man erhitzt 6-Amino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan mit Methyljodid und Methanol auf 120—130° (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3066). Entsteht analog auch aus 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. B., K., *B.* **45**, 2988). F: 204°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6.4'-Bis-methylacetylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-3-methyl-diphenylmethan beim Behandeln mit Acetanhydrid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2604). — F: 124°.

6(oder 4')-Methylamino-4'(oder 6)-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{17}H_{19}N_3$ = $CH_3\cdot N(CN)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CN)$. *B.* Beim Erwärmen von 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2605). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°. — Gibt eine bei 100° schmelzende Benzoylverbindung. — Pikrat. F: 173°. Schwer löslich in Alkohol.

6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{18}N_4$ = $CH_3\cdot N(CN)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CN)$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 6.4'-Bis-dimethyl-amino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478) oder 6(oder 4')-Methyl-amino-4'(oder 6)-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BR., *B.* **49**, 699). — Nadeln. F: 151°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

6(oder 4')-Dimethylamino-4'(oder 6)-[methyl-cyanmethyl-amino]-3-methyl-di-phenylmethan-mono-hydroxymethylat $C_{20}H_{27}ON_3$ = $NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ oder $(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_{20}H_{26}N_3\cdot I$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Jodacetonitril auf 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478). F: 165°.

6.4'-Bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-3-methyl-diphenylmethan $C_{20}H_{22}N_4$ = $NC\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Jodacetonitril auf 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478). — Blättchen. F: 104°. Schwer löslich in Alkohol.

6(oder 4')-Methylnitrosamino-4'(oder 6)-methylcyanamino-3-methyl-diphenyl-methan $C_{17}H_{18}ON_4$ = $CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CN$ oder $CH_3\cdot N(CN)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Aus 6(oder 4')-Methylamino-4'(oder 6)-methylcyanamino-3-methyl-diphenylmethan und salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2605). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105°.

6.4'-Bis-methylnitrosamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = $CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6.4'-Bis-methylamino-3-methyl-diphenylmethan und salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2604). — Krystalle. F: 101°. Schwer löslich in Alkohol.

2'-Chlor-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{23}N_2Cl$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und 3-Chlor-dimethylanilin mit Zinkchlorid auf 140° (v. BRAUN, *B.* **49**, 698). — Öl. Kp_{10}: 228—230°. — Wird durch Bleidioxyd in essigsaurer Lösung nicht verändert.

2'-Nitro-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{23}O_2N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Nitrierung von 6.4'-Bis-dimethyl-

amino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068). — Rote Krystalle. F: 94°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

4.2′-Dinitro-6.4′-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{22}O_4N_4$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Nitrieren von 6.4′-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068). — Rote Krystalle. F: 187°. Fast unlöslich in heißem Alkohol.

7. ***4.4′-Diamino-2.2′-dimethyl-diphenyl, 2.2′-Dimethyl-benzidin, m-Tolidin*** $C_{14}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 255)*. Überführung von m-Tolidin in Farbstoffe: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 486, 734; vgl. ferner Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 235948, 237440, 238549, 278872; *C.* **1911** II, 243, 651, 1083; **1914** II, 1013; *Frdl.* **10**, 800, 801, 802; **12**, 335; GEIGY A. G., D. R. P. 261047; *C.* **1913** II, 196; *Frdl.* **11**, 389; Höchster Farbw., D. R. P. 261555; *C.* **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 386.

[Formel: $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) - C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$]

8. ***4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl, 3.3′-Dimethyl-benzidin, o-Tolidin*** $C_{14}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 256)*. Bei Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf o-Tolidinsulfat erhält man 6.6′-Dinitro-o-tolidin, 5.6′(?)-Dinitro-o-tolidin und die beiden 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidine vom Schmelzpunkt 205—206° bezw. Zersetzungspunkt 284° (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1448; vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 963). Liefert beim Kochen mit 1 Mol der Natriumbisulfitverbindung des Glyoxals in Alkohol die Verbindung $(C_{16}H_{14}N_2)_x$ (gelbbraun; F: 92°) (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1441; vgl. FERRISS, TURNER, *Soc.* **117**, 1145). Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff und alkoh. Alkali: BAYER & Co., D. R. P. 293558; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 566. Bei Einw. von Methylmagnesiumjodid in Pyridin werden bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan entwickelt (ZEREWITINOW, *B.* **45**, 2386). — Überführung in Farbstoffe: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 388; vgl. ferner BAYER & Co., D. R. P. 292148, 302792; *C.* **1916** II, 43; **1918** I, 399; *Frdl.* **13**, 565, 567. — Über eine Farbreaktion mit Chlor und ihre Verwendung zur quantitativen Bestimmung von Chlor und Nitraten vgl. ELLENS, HAUSER, *C.* **1914** I, 72; PHELPS, SHOUB, *C.* **1918** I, 1064. — Verbindung mit α-Naphthol $C_{14}H_{16}N_2 + C_{10}H_8O$. Rötliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 99° (DOLLINGER, *M.* **31**, 650). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Toluol, sehr wenig löslich in Petroläther und Wasser. — Verbindung mit β-Naphthol $C_{14}H_{16}N_2 + 2C_{10}H_8O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 96° (D., *M.* **31**, 651). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig löslich in Petroläther und Wasser. — Verbindung mit Hydrochinon $C_{14}H_{16}N_2 + C_6H_6O_2$. Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Sintert und färbt sich dunkel bei 140°; F: 158° (D., *M.* **31**, 649). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig in Petroläther und Wasser.

[Formel: $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) - C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$]

N-Methyl-o-tolidin $C_{15}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Beim Zusatz von konz. Salzsäure (D: 1,19) zu einer alkoh. Lösung von N-Methyl-N.N′-di-o-tolylhydrazin unter Kühlung (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 337). — Farbloser Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 85°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft blaugrün. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 260—280°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbrauner Niederschlag. Zersetzlich. — Pikrat $C_{15}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 184—186°. Löslich in Wasser, Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

N.N.N′.N′-Tetramethyl-o-tolidin $C_{18}H_{24}N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$ *(S. 258)*. *B.* Durch Erwärmen von o-Tolidin mit Methyljodid und Sodalösung auf dem Wasserbad (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1652). — F: 78°. — Bei 1-stdg. Erwärmen mit Jodacetonitril entsteht in geringer Menge N.N′-Dimethyl-N.N′-bis-cyanmethyl-o-tolidin. Reagiert mit Bromcyan beim Erwärmen nicht.

N-Methyl-N′-salicylal-o-tolidin $C_{22}H_{22}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus N-Methyl-o-tolidin und Salicylaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 339). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°. Löslich in verd. Schwefelsäure.

N.N′-Diformyl-o-tolidin $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [OHC \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$ *(S. 258)*. Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: BAYER & Co., D. R. P. 293558; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 566.

N.N′-Diacetyl-o-tolidin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$ *(S. 258)*. Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) und darauffolgendem Behandeln mit Schwefelsäure 5.5′-Dinitro-o-tolidin (GERBER, *B.* **21**, 749); bei Einw. von roter rauchender Salpeter-

säure und nachfolgender Verseifung mit Schwefelsäure erhält man außerdem noch x-Nitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 235—240° und 6.6′-Dinitro-o-tolidin (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1445; vgl. a. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 963). Überführung in einen gelben Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: BAYER & Co., D. R. P. 293187; *C.* **1916** II, 293; *Frdl.* **13**, 565.

N.N′-Dibenzoyl-o-tolidin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$ *(S. 259)*. Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: BAYER & Co., D. R. P. 293558; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 566.

N.N′-Bis-[4-nitro-benzoyl]-o-tolidin $C_{28}H_{22}O_6N_4 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus o-Tolidin und p-Nitro-benzoylchlorid in Chlorbenzol bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 293558; *C.* **1916** II, 441; *Frdl.* **13**, 566). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 300°. — Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: B. & Co.

N-Methyl-N.N′-dibenzoyl-o-tolidin $C_{29}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-o-tolidin mit Benzoylchlorid und Kalilauge (RASSOW, *J. pr.* [2] **84**, 339). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 156°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin, unlöslich in Äther und verd. Säuren.

N.N′-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-o-tolidin $C_{30}H_{24}O_6N_2 = [HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Tolidin mit Phthalsäureanhydrid und Nitrobenzol

I. CH_3 CH_3; $R\cdot NH\cdot$ $\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

II. $[R\cdot NH\cdot$ (CH_3) $-]_2$

R = HO· O :O; C; $C_6H_4\cdot CO-$

auf 100° (CAIN, BRADY, *Soc.* **101**, 2307). — Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid bei 190—195° die Verbindung der Formel I (Syst. No. 2624), bei 230—245° die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2624). — $Na_2C_{30}H_{22}O_6N_2$. Blättchen.

N.N′-Dimethyl-N.N′-bis-cyanmethyl-o-tolidin $C_{20}H_{22}N_4 = [(NC\cdot CH_2)(CH_3)N\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* In geringer Ausbeute bei 1-stdg. Erwärmen von N.N.N′.N′-Tetramethyl-o-tolidin mit Jodacetonitril (v. BRAUN, MINTZ, *B.* **50**, 1652). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°.

5.5′-Dichlor-3.3′-dimethyl-benzidin, 5.5′-Dichlor-o-tolidin $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 259)*. Überführung in einen gelben Farbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: BAYER & Co., D. R. P. 292148; *C.* **1916** II, 43; *Frdl.* **13**, 565.

x-Nitro-3.3′-dimethyl-benzidin vom Schmelzpunkt 133—135°, x-Nitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 133—135° $C_{14}H_{15}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man N.N.N′.N′-Diphthalyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure unter Kühlung behandelt und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1450). — Rote Nadeln (aus Methanol). F: 133—135° (Zers.).

N.N′-Diacetylderivat $C_{18}H_{19}O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 218—220° (Zers.) (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1451).

N.N.N′.N′-Tetraacetylderivat $C_{22}H_{23}O_6N_3 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. Gelb. F: 285—286° (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1451).

x-Nitro-3.3′-dimethyl-benzidin vom Schmelzpunkt 235—240°, x-Nitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 235—240° $C_{14}H_{15}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn man N.N′-Diacetyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1447). — Kanariengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 235—240°. Sehr wenig löslich in Benzol und Cumol.

2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-3.3′-dimethyl-benzidin vom Schmelzpunkt 205—206°, 2.2′(oder 2.6′)-Dinitro-o-tolidin vom Schmelzpunkt 205—206° $C_{14}H_{14}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot NH_2$. Wird von CAIN, MICKLETHWAIT als m-Dinitrotolidin II bezeichnet. — Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc.* **1928**, 965. — — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man N.N.N′.N′-Diphthalyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (CAIN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **105**, 1449). Entsteht auch beim

Behandeln von o-Tolidinsulfat mit roter rauchender Salpetersäure (C., Mi.). — Rote Krystalle (aus Cumol). F: 205—206°; schwer löslich in Benzol (C., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1313. — Liefert bei der Reduktion das entsprechende Tetraamin, das sich in 2.7-Diamino-1.6 (oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 193° überführen läßt (C., Mi.).

N.N'-Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_6N_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)-]_2$. Gelb. F: 258° (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1449). Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

2.2'(oder 2.6')-Dinitro-3.3'-dimethyl-benzidin vom Zersetzungspunkt 284°, 2.2'(oder 2.6')-Dinitro-o-tolidin vom Zersetzungspunkt 284° $C_{14}H_{14}O_4N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$. Wird von Cain, Micklethwait als m-Dinitrotolidin IV bezeichnet. — Zur Konstitution vgl. Le Fèvre, Turner, *Soc.* 1928, 965. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man N.N.N'.N'-Diphthalyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1450). Entsteht auch beim Behandeln von o-Tolidinsulfat mit roter rauchender Salpetersäure (C., Mi.). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 284° (C., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1313. — Liefert bei der Reduktion das entsprechende Tetraamin, das sich in 2.7-Diamino-1.6(oder 1.8)-dimethyl-carbazol vom Schmelzpunkt 241° überführen läßt (C., Mi.).

N.N'-Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_6N_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)-]_2$. Braune Prismen (aus Eisessig). F: 288—290° (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1450).

5.5'-Dinitro-3.3'-dimethyl-benzidin, 5.5'-Dinitro-o-tolidin $C_{14}H_{14}O_4N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 260).* Wird von Cain, Micklethwait als o-Dinitrotolidin I bezeichnet. — *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man N.N'-Diacetyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1445). — Rubinrote Nadeln oder Prismen (aus Xylol). F: 270°; fast unlöslich in absol. Alkohol, schwer in Benzol (C., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1313. — Gibt bei der Reduktion das entsprechende Tetraamin, das bei Umsetzung mit Phenanthrenchinon die Verbindung

$[C_{12}H_8 \langle {C:N \atop C:N} \rangle C_6H_2(CH_3)-]_2$ (Syst. No. 4034) liefert (C., Mi.; vgl. a. Gerber, *B.* 21, 749).

N.N'-Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_6N_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)-]_2$ *(S. 260).* Hellorangefarbene Krystalle. Schmilzt nicht bis 330°; fast unlöslich in siedendem Eisessig (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1446). — Überführung in einen gelben Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: Bayer & Co., D. R. P. 293187; *C.* 1916 II, 293; *Frdl.* 13, 566.

N.N.N'.N'-Tetraacetylderivat $C_{22}H_{22}O_8N_4$ = $[(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)-]_2$. Farblos. F: 243° (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1446).

5.6'(?)-Dinitro-3.3'-dimethyl-benzidin, 5.6'(?)-Dinitro-o-tolidin $C_{14}H_{14}O_4N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$. Wird von Cain, Micklethwait als m-Dinitrotolidin III bezeichnet. — Zur Konstitution vgl. Le Fèvre, Turner, *Soc.* 1928, 965. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man N.N.N'.N'-Diphthalyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1449). Entsteht auch beim Behandeln von o-Tolidinsulfat mit roter rauchender Salpetersäure (C., Mi.). — Braunrote Nadeln (aus Cumol). F: 263° (C., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1313.

6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-benzidin, 6.6'-Dinitro-o-tolidin $C_{14}H_{14}O_4N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 261).* Wird von Cain, Micklethwait als o-Dinitrotolidin II und als m-Dinitrotolidin I bezeichnet. — Zur Konstitution vgl. Le Fèvre, Turner, *Soc.* 1928, 964. — *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn man N.N'-Diacetyl-o-tolidin oder N.N.N'.N'-Diphthalyl-o-tolidin mit roter rauchender Salpetersäure behandelt und das Reaktionsgemisch durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° verseift (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1446, 1447). Entsteht auch beim Behandeln von o-Tolidinsulfat mit roter rauchender Salpetersäure (C., Mi.). — Scharlachrote Krystalle (aus Benzol). F: 217° (C., Mi.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: Morgan, Moss, Porter, *Soc.* 107, 1313.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{16}O_5N_4$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 280° (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1449). Fast unlöslich.

N.N'-Diacetylderivat $C_{18}H_{18}O_6N_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)-]_2$ *(S. 261).* F: 276° (Cain, Micklethwait, *Soc.* 105, 1449).

4. Diamine $C_{15}H_{18}N_2$.

1. ***4.4'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Nadeln (aus Wasser). F: 123° (Höchster Farbw., D. R. P. 252916; *C.* **1912** II, 1759; *Frdl.* **11**, 384). — Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid eine tiefviolette Färbung (H. F.). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 328; vgl. a. H. F.; AGFA, D. R. P. 288841; *C.* **1916** I, 86; *Frdl.* **12**, 237. — Hydrochlorid. Schwer löslich in verd. Salzsäure (H. F.).

CH_3 CH_3
$H_2N \cdot \langle\;\rangle \cdot CH_2 \cdot \langle\;\rangle \cdot NH_2$

4.4'-Bis-methylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{22}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2602). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 81° bis 82°. — Gibt eine bei 118° schmelzende Benzoylverbindung und ein bei 171° schmelzendes Phenylthioharnstoff-Derivat. — Chloroplatinat. Schwärzt sich von 220° an.

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 262).* F: 82°. Kp_{12}: 253—256° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3462). — Pikrat. F: 150°.

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Jodacetonitril auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. B., K.). — F: 243°.

4.4'-Bis-diäthylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{23}H_{34}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus Diäthyl-m-toluidin und Formaldehyd in mineralsaurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3462). — F: 54—55°. Kp_{10}: 260—266°.

4-Methylamino-4'-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{18}H_{21}N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan mit konz. Salzsäure auf schwach siedendem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 2603). — F: 89—90°.

4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CN)]_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3477). — Blättchen. F: 130°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-4'-[methyl-cyanmethyl-amino]-2.2'-dimethyl-diphenylmethan-mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{29}ON_3 = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN$. — Jodid $C_{21}H_{28}N_3\cdot I$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Jodacetonitril auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3477). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143°.

4.4'-Bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{21}H_{24}N_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CN]_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Jodacetonitril auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3477). — Nadeln. F: 134°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Methylnitrosamino-4'-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{18}H_{20}ON_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Methylamino-4'-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan beim Behandeln mit salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2603). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 93—94°.

4.4'-Bis-methylnitrosamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan $C_{17}H_{20}O_2N_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(NO)(CH_3)]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, *B.* **49**, 2603). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 105—106°.

2. ***4.4'-Diamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 CH_3
$H_2N \cdot \langle\;\rangle \cdot CH_2 \cdot \langle\;\rangle \cdot NH_2$

4.4'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Dimethyl-m-toluidin bei Gegenwart von Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 244—246°.

4.4'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3(OH)]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — F: 232—234°. Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-methylcyanamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CN)]_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — F: 90—91°.

4.4'-Bis-[methyl-cyanmethyl-amino]-2.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{21}H_{24}N_4$ = $CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CH_2\cdot CN)]_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei Einw. von Jodacetonitril auf 4.4'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3478). — Löslich in Äther.

3. ***4.6'-Diamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

4.6'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Dimethyl-m-toluidin bei Gegenwart von Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — Kp_{12}: 230—235°.

4.6'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3(OH)]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Aus 4.6'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — F: 209°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4.6'-Bis-methylcyanamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{20}N_4 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)(CN)]_2$. *B.* Bei der Einw. von Bromcyan auf 4.6'-Bis-dimethylamino-2.3'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3479). — F: 120°.

4. ***4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]$ (S. 263). *B.* Beim Erwärmen von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Dimethyl-o-toluidin und Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3066). — Gelbes Öl. Kp_{11}: 228—229° (v. B., K., AU.; vgl. a. v. B., HEIDER, *B.* **49**, 2609). — Chloroplatinat. Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich bei 222°, schmilzt bei 224° (v. B., K., AU.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 187° (v. B., K., AU.). Schwer löslich in Alkohol.

4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3(OH)]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan oder 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit Methyljodid und Methanol auf 120° (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3066). — Sintert bei ca. 190°, schmilzt bei 199°. Schwer löslich in Alkohol.

6.6'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{24}O_4N_4 = CH_2[C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Nitrieren von 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068; v. B., HEIDER, *B.* **49**, 2610). — Gelbe Blättchen. F: 125° (v. B., K., AU.), 136° (v. B., H.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (v. B., K., AU.).

5. ***4.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

4.6'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Dimethyl-o-toluidin bei Gegenwart von Zinkchlorid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — Kp_{11}: 218—222°. — Pikrat. F: 95°. Schwer löslich in Alkohol.

4.6'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3(OH)]_2$. — Dijodid $C_{21}H_{32}N_2I_2$. *B.* Aus 4.6'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3475). — Blättchen (aus Alkohol). F: 195°.

6. ***6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

6.6'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{26}N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol, Dimethyl-p-toluidin und Zinkchlorid bei 180° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2988). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 212—214° (v. BR., KR.). — Wird durch Bleidioxyd in essigsaurer Lösung nicht verändert (v. BR., *B.* **49**, 698).

4.4'-Dinitro-6.6'-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{24}O_4N_4 = CH_2[C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Nitrieren von 6.6'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068). — F: 102°.

7. ***3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenylmethan*** $C_{15}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenylmethan durch Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **82**, 236). — Nadeln (aus Petroläther). *F*: 72—74°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. — Färbt sich am Licht langsam rosa. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther).

NH₂ NH₂ / $CH_3\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

3.3'-Bis-acetamino-4.4'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{22}O_2N_2 = CH_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenylmethan mit Acetanhydrid und Eisessig (FISCHER, GROSS, *J. pr.* [2] **82**, 237). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 264°.

5. Diamine $C_{16}H_{20}N_2$.

1. ***α.α'-Diamino-3.3'-dimethyl-dibenzyl*** $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

α.α'-Di-p-toluidino-3.3'-dimethyl-dibenzyl, N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-di-m-tolyl-äthylendiamin $C_{30}H_{32}N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-]_2$(?). *B.* Eine Verbindung, der vermutlich diese Konstitution zukommt, entsteht neben [3-Methyl-benzyl]-p-toluidin bei der elektrolytischen Reduktion von [3-Methyl-benzal]-p-toluidin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat an einer Kupfer-Kathode (LAW, *Soc.* **101**, 164). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 177—179°.

2. ***α.α'-Diamino-4.4'-dimethyl-dibenzyl*** $C_{16}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

α.α'-Di-p-toluidino-4.4'-dimethyl-dibenzyl $C_{30}H_{32}N_2 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Entsteht neben [4-Methyl-benzyl]-p-toluidin in einer höherschmelzenden und in einer niedrigerschmelzenden Form bei der elektrolytischen Reduktion von [4-Methyl-benzal]-p-toluidin in einem Gemisch aus Essigester, verd. Alkohol und Kaliumacetat an einer Blei- oder Kupfer-Kathode (LAW, *Soc.* **101**, 163). — Höherschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). *F*: 175—177°. — Niedrigerschmelzende Form. Krystalle (aus Alkohol). *F*: 136—138°. — Beide Formen liefern beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad p-Tolil und p-Toluylsäure.

3. ***2.2'-Diamino-3-methyl-4'-isopropyl-diphenyl*** $C_{16}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-diamid mit Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (LUX, *M.* **31**, 945). Man erwärmt eine Lösung von 3-Methyl-4'-isopropyl-diphensäure-diamid in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung mit Brom auf dem Wasserbad und erhitzt das entstandene Diurethan mit Calciumhydroxyd (L.). — Krystalle (aus Methanol). *F*: 89—90°. — Beim Diazotieren und nachfolgenden Behandeln mit alkal. Zinnlösung entsteht 1-Methyl-7-isopropyl-carbazol. — $C_{16}H_{20}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser und Methanol). Schmilzt nach vorheriger Schwarzfärbung oberhalb 240°.

NH₂ H₂N CH₃ / $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3—C_6H_3$

6. 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylmethan, Diamino-di-p-xylyl-methan $C_{17}H_{22}N_2$,

s. nebenstehende Formel (*S. 265*). *B.* {Aus salzsaurem p-Xylidin ... (Höchster Farbw., D. R. P. 87615; *Frdl.* **4**, 65}; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 270663; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 155). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 144°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (H. F., D. R. P. 270663). — Überführung in Farbstoffe: H. F., D. R. P. 264684; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 385; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 326. — Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid eine violette Färbung (H. F., D. R. P. 270663).

CH₃ CH₃ / $H_2N\cdot C_6H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_2\cdot NH_2$ / CH₃ CH₃

7. Diamine $C_{18}H_{24}N_2$.

1. ***α.ζ-Bis-[2-amino-phenyl]-hexan*** $C_{18}H_{24}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

α.ζ-Bis-[4-nitro-2-amino-phenyl]-hexan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Reduktion von α.ζ-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hexan mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1524). — Rotgelbe Krystalle. *F*: 150—151°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2. *α.ζ-Bis-[4-amino-phenyl]-hexan* $C_{18}H_{24}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

α.ζ-Bis-[2-nitro-4-amino-phenyl]-hexan $C_{18}H_{22}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot [CH_2]_6 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion von α.ζ-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hexan mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1524). — Orangefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. — Hydrochlorid. Blättchen. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. *α.ζ-Diamino-α.ζ-diphenyl-hexan* $C_{18}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Man reduziert das Dioxim des α.ζ-Dioxo-α.ζ-diphenyl-hexans mit Natrium in siedendem Alkohol (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3716). — Öl. Kp_{18}: 250—254°. Absorbiert Kohlendioxyd aus der Luft unter Bildung eines krystallinen Carbonats. — Das Phosphat gibt beim Erhitzen im Vakuum α.ζ-Diphenyl-α.ε-hexadien.

α.ζ-Bis-benzamino-α.ζ-diphenyl-hexan $C_{32}H_{32}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.ζ-Diamino-α.ζ-diphenyl-hexan und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3717). — Nädeln (aus Eisessig). F: 238°. Löslich in Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol.

α.ζ-Diureido-α.ζ-diphenyl-hexan $C_{20}H_{26}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121° (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **45**, 3717).

8. α.κ-Diamino-α.κ-diphenyl-decan $C_{22}H_{32}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Man reduziert das Dioxim des α.κ-Dioxo-α.κ-diphenyl-decans mit Natrium in siedendem Alkohol (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3186). — Kp_{18}: 260°. Absorbiert Kohlendioxyd aus der Luft. — Bei der trocknen Destillation des Phosphats unter vermindertem Druck entsteht α.κ-Diphenyl-α.ι-decadien.

α.κ-Bis-benzamino-α.κ-diphenyl-decan $C_{36}H_{40}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.κ-Diamino-α.κ-diphenyl-decan und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3186). — Pulver (aus Eisessig). F: 198° bis 199°.

α.κ-Diureido-α.κ-diphenyl-decan $C_{24}H_{34}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem α.κ-Diamino-α.κ-diphenyl-decan und Kaliumcyanat (BORSCHE, WOLLEMANN, *B.* **44**, 3187). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 183—184°.

8. Diamine $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Diamine $C_{13}H_{12}N_2$.

1. *2.7-Diamino-fluoren* $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 266*). *B.* Durch Reduktion von 2.7-Dinitro-fluoren mit Zinkstaub und Eisessig (EMDE, *C.* **1915** II, 278). — Säulen (aus Benzol). F: 162°.

[Formel: $H_2N \cdot C_6H_3 \langle CH_2 \rangle C_6H_3 \cdot NH_2$]

N.N'-Diacetylderivat $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_{13}H_8(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (*S. 266*). Zersetzt sich bei 274° (EMDE, *C.* **1915** II, 278).

2. *x.x-Diamino-fluoren* $C_{13}H_{12}N_2 = C_{13}H_8(NH_2)_2$. *B.* Als Nebenprodukt bei der Reduktion des bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) und Eisessig auf Fluoren unterhalb 40° entstehenden Gemisches von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Eisessig (EMDE, *C.* **1915** II, 278). — Nadeln (aus Wasser). F: 156°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Gibt eine Acetylverbindung, die sich bei 269° zersetzt. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl$. Wird durch viel Wasser zersetzt.

2. Diamine $C_{14}H_{14}N_2$.

1. *2.2'-Diamino-stilben, α.β-Bis-[2-amino-phenyl]-äthylen* $C_{14}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

Hochschmelzende Form (*S. 267*). Entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin bei Zimmertemperatur ca. 2 Mol, beim Erwärmen ca. 3 Mol Methan (ZEREWITINOW, *B.* **45**, 2386). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{14}N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Purpurbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 791). — Pikrat $C_{14}H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Braune Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 209° (RUGGLI, *B.* **50**, 893). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Gibt beim Kochen mit Eisessig und Eingießen des Reaktionsproduktes in wäßr. Ammoniak ein amorphes, gelbes Pulver, das sich bei 260—270°

zersetzt. — Verbindung mit p-Chinon $2C_{14}H_{14}N_2+3C_6H_4O_2$. Braunschwarze, metallisch glänzende Krystalle. F: 130° (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **82**, 411). Leicht löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther. Die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos; gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung.

2.2'-Bis-benzalamino-stilben $C_{28}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus hochschmelzendem 2.2'-Diamino-stilben und Benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 188°.

2.2'-Bis-[4-nitro-benzalamino]-stilben $C_{28}H_{20}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus hochschmelzendem 2.2'-Diamino-stilben und 4-Nitrobenzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Orangerote Krystalle (aus Nitrobenzol + Xylol). F: 228°.

2.2'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzalamino]-stilben $C_{30}H_{26}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus hochschmelzendem 2.2'-Diamino-stilben und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 228°.

α.α'-Dibrom-2.2'-diamino-stilben, 2.2'-Diamino-tolandibromid $C_{14}H_{12}N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CBr:CBr\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α.α'-Dibrom-2.2'-dinitro-stilben mit Zinnchlorür und Eisessig-Chlorwasserstoff (RUGGLI, *B.* **50**, 889). — Blättchen oder Nadeln (aus Toluol). Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei ca. 260°; zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 168—169°. Leicht löslich in Pyridin und Aceton, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Alkohol. — Die Lösungen färben sich an der Luft dunkel. Bei längerem Erhitzen auf 125—140° entsteht ein rotbraunes amorphes Pulver. Liefert beim Kochen mit alkoh. Pikrinsäure 3-Brom-2-[2-amino-phenyl]-indol.

2. ***4.4'-Diamino-stilben, α.β-Bis-[4-amino-phenyl]-äthylen*** $C_{14}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 267)*. Farbloser Niederschlag (durch Neutralisation einer salzsauren Lösung); gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 231° (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). Färbt sich beim Erwärmen (V., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **35**, 154) und bei Einw. des Tageslichts (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1234) braun.

4.4'-Bis-benzalamino-stilben $C_{28}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-stilben und Benzaldehyd in Nitrobenzol + absol. Alkohol (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 254°.

4.4'-Bis-[4-nitro-benzalamino]-stilben $C_{28}H_{20}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-stilben und 4-Nitro-benzaldehyd in Nitrobenzol + absol. Alkohol (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Orangerote Krystalle (aus Pyridin). F: 242°.

4.4'-Bis-[2-oxy-3-methoxy-benzalamino]-stilben $C_{30}H_{26}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Diamino-stilben und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd auf ca. 200° (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Rote Krystalle (aus Xylol + Nitrobenzol). F: 225°.

3. ***α.α'-Diamino-stilben, α.β-Diamino-α.β-diphenyl-äthylen*** $C_{14}H_{14}N_2 = H_2N\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot NH_2$.

α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben, α.α'-Bis-phenylbenzoylamino-stilben $C_{40}H_{30}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehr als 48-stdg. Erhitzen von 1 Mol Anilin und 2 Mol Mandelsäurenitril auf 150—160°, neben anderen Produkten (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1756). Durch 18-stdg. Erhitzen von 1 Mol ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873), 1 Mol Anilin und $^1/_2$ Mol Kaliumcyanid (E., McC., *Soc.* **99**, 1758). Bei kurzem Erhitzen von ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil auf 120—140° (E., McC., *Soc.* **99**, 1761). — Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt oberhalb 350°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich sehr leicht in Eisessig unter Zersetzung. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil, beim Behandeln mit Säuren Salze des ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anils.

α.α'-Bis-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben $C_{40}H_{28}O_2N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot C(C_6H_5):C(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen 3-Chloranilin und Mandelsäurenitril 2 Stdn. auf 130° und nach Zusatz von Benzaldehyd weitere 24—60 Stdn. (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2273). Durch längeres Erhitzen äquimolekularer Mengen von ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin und 3-Chlor-anilin mit geringen Mengen Kaliumcyanid auf 150° (B., McC., *Soc.* **101**, 2274). Bei 2-stdg. Erhitzen

von ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin-[3-chlor-anil] auf 150° (B., McC., Soc. 101, 2275). — F: 350° (Zers.). Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Aceton. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin-[3-chlor-anil].

Mono-hydroxymethylat des α.α'-Bis-benzoylanilino-stilbens $C_{41}H_{34}O_3N_2$ = HO·N(CH_3)(C_6H_5)(CO·C_6H_5)·C(C_6H_5):C(C_6H_5)·N(C_6H_5)·CO·C_6H_5. — Jodid $C_{41}H_{33}O_2N_2$·I. B. Aus α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben und Methyljodid in absol. Alkohol (EVEREST, MCCOMBIE, Soc. 99, 1758). Krystallpulver. Schmilzt nicht unterhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

α.α'-Bis-[benzoyl-m-toluidino]-stilben $C_{42}H_{34}O_2N_2$ = C_6H_5·CO·N(C_6H_4·CH_3)·C(C_6H_5):C(C_6H_5)·N(C_6H_4·CH_3)·CO·C_6H_5. B. Man erhitzt äquimolekulare Mengen m-Toluidin und Mandelsäurenitril 12 Stdn. auf 130° und nach Zusatz von Benzaldehyd weitere 36 Stdn. (BAILEY, MCCOMBIE, Soc. 101, 2277). — Pulver. F: ca. 360°. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Gibt bei der Einw. von wäßrig-alkoholischer Kalilauge ms-[Benzoyl-m-toluidino]-desoxybenzoin-m-tolylimid. Liefert mit Pikrinsäure in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{41}H_{31}O_7N_5$ (s. bei ms-[Benzoyl-m-toluidino]-desoxybenzoin-m-tolylimid, Syst. No. 1873).

3. Diamine $C_{16}H_{18}N_2$.

1. ***α.α-Bis-[4-amino-phenyl]-α-butylen*** $C_{16}H_{18}N_2$ = CH_3·CH_2·CH:C(C_6H_4·NH_2)$_2$.

α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-butylen $C_{20}H_{26}N_2$ = CH_3·CH_2·CH:C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Propylmagnesiumjodid in Äther (LEMOULT, C. r. 152, 963; 154, 1623). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47,5°. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen blau. — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Lösung einen tannierte Baumwolle blau färbenden Farbstoff.

2. ***β-Methyl-α.α-bis-[4-amino-phenyl]-α-propylen*** $C_{16}H_{18}N_2$ = (CH_3)$_2$C:C(C_6H_4·NH_2)$_2$.

β-Methyl-α.α-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-propylen $C_{20}H_{26}N_2$ = (CH_3)$_2$C·C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Isopropylmagnesiumjodid in Äther (LEMOULT, C. r. 152, 963; 154, 1623). — Grünlichgraue Krystalle (aus Alkohol). F: 89°. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen blau.

4. Diamine $C_{17}H_{20}N_2$.

1. ***α.α-Bis-[4-amino-phenyl]-α-amylen*** $C_{17}H_{20}N_2$ = C_2H_5·CH_2·CH:C(C_6H_4·NH_2)$_2$.

α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-amylen $C_{21}H_{28}N_2$ = C_2H_5·CH_2·CH:C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Butylmagnesiumjodid in Äther (LEMOULT, C. r. 152, 963; 154, 1624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50,5°. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen blau. — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Lösung einen tannierte Baumwolle blau färbenden Farbstoff.

2. ***β-Methyl-α.α-bis-[4-amino-phenyl]-α-butylen*** $C_{17}H_{20}N_2$ = C_2H_5·C(CH_3):C(C_6H_4·NH_2)$_2$.

β-Methyl-α.α-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-butylen $C_{21}H_{28}N_2$ = C_2H_5·C(CH_3):C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und sek.-Butylmagnesiumjodid in Äther (LEMOULT, C. r. 152, 963; 154, 1624). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 79°. Die Lösung in Eisessig wird beim Erwärmen blau.

3. ***γ-Methyl-α.α-bis-[4-amino-phenyl]-α-butylen*** $C_{17}H_{20}N_2$ = (CH_3)$_2$CH·CH:C(C_6H_4·NH_2)$_2$.

γ-Methyl-α.α-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-butylen $C_{21}H_{28}N_2$ = (CH_3)$_2$CH·CH:C[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Isobutylmagnesiumjodid in Äther (LEMOULT, C. r. 152, 963; 154, 1624). — Wurde nur als Flüssigkeit gewonnen. — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Lösung einen tannierte Baumwolle blau färbenden Farbstoff.

5. Cyclohexyl-bis-[4-amino-phenyl]-methan $C_{19}H_{24}N_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>CH\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan $C_{23}H_{32}N_2$ = C_6H_{11}·CH[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$ (S. 269). B. Durch Erhitzen von Cyclohexyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (SCHMIDLIN, v. ESCHER, B. 45, 895). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf Bis-[4-dimethyl-

amino-phenyl]-cyclohexyliden-methan (LEMOULT, *C. r.* **154**, 1354). — Nadeln (aus Äther). F: 151,5—152,5° (korr.) (SCH., v. E.). — Liefert mit CAROscher Säure Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan-N.N'-dioxyd (SCH., v. E.). Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in Benzol Malachitgrün (L.). Die Lösung in wenig Eisessig färbt sich beim Einleiten von Ozon zuerst blau, bei längerem Einleiten grün und schließlich hellgelb (SCH., v. E.). Gibt in Eisessig bei der Einw. von geringen Mengen Bleidioxyd eine blaue Färbung, die bei der Einw. von überschüssigem Bleidioxyd in eine violette und schließlich in eine schmutzig braune Färbung übergeht (SCH., v. E.). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht ein gelber Niederschlag (L.).

Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan-N.N'-dioxyd $C_{23}H_{32}O_2N_2$ = $C_6H_{11}\cdot CH[C_6H_4\cdot N(:O)(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch tagelange Einw. von CAROscher Säure auf Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan in Wasser (SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **45**, 896). — Hygroskopische Nädelchen (aus Benzol). F: 165° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. Löst sich in Säuren. — Färbt sich am Licht gelb. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. Gibt mit Bleidioxyd in Eisessig eine blaue Färbung. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser farblos.

9. Diamine $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. Diamine $C_{14}H_{12}N_2$.

1. ***2.2'-Diamino-tolan, Bis-[2-amino-phenyl]-acetylen*** $C_{14}H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.2'-Dinitro-tolan durch Reduktion mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Alkohol (KLIEGL, HAAS, *B.* **44**, 1216) oder in Eisessig (RUGGLI, *A.* **392**, 97). Entsteht neben 2'-Nitro-2-amino-tolan bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-tolan mit Phenylhydrazin in Xylol bei 125—150° (R., *A.* **412**, 8). — Blau fluorescierende Blätter (aus Benzol oder Alkohol). F: 154° (K., H.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Ligroin (K., H.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure 2-[2-Amino-phenyl]-indol (K., H.). Das Pikrat des 2-[2-Amino-phenyl]-indols entsteht beim Kochen von 2.2'-Diamino-tolan mit alkoh. Pikrinsäure (R., *B.* **50**, 892) oder beim Erhitzen des Pikrats des 2.2'-Diamino-tolans auf den Schmelzpunkt (K., H.). 2.2'-Diamino-tolan liefert mit Succinylchlorid in viel Benzol N.N'-Succinyl-[2.2'-diamino-tolan] (Syst. No. 3600) (R., *A.* **392**, 98; **412**, 1); reagiert analog mit anderen aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden (R., *A.* **399**, 174). Beim Einleiten von Phosgen in die heiße Suspension des Hydrochlorids in Xylol entsteht ebenso wie bei der Einw. von Phosgen auf freies 2.2'-Diamino-tolan 2.2'-Bis-[carbonyl-amino]-tolan (R., *A.* **392**, 94, 97). — $C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle (K., H.). Schwer löslich. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 143° und geht dabei in das Pikrat des 2-[2-Amino-phenyl]-indols über (K., H.).

2.2'-Bis-carbäthoxyamino-tolan, 2.2'-Diamino-tolan-N.N'-dicarbonsäurediäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 2.2'-Bis-[carbonyl-amino]-tolan mit Alkohol (RUGGLI, *A.* **392**, 98). — Blättchen (aus Eisessig und Alkohol). F: 134,5—135,5°.

2.2'-Bis-[carbonyl-amino]-tolan $C_{16}H_8O_2N_2 = OC:N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot N:CO$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die heiße Suspension von 2.2'-Diamino-tolan-hydrochlorid in Xylol oder bei der Einw. von Phosgen auf freies 2.2'-Diamino-tolan (RUGGLI, *A.* **392**, 94, 97). — Nadeln (aus Ligroin). F: 149—150,5°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol 2.2'-Bis-carbäthoxyamino-tolan.

2. ***4.4'-Diamino-tolan, Bis-[4-amino-phenyl]-acetylen*** $C_{14}H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 269)*. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dinitro-tolan in Alkohol mit Zinkstaub und Salzsäure (D: 1,13) bei 15—20° (REINHARDT, *B.* **46**, 3599). — Fast farblose bis strohgelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 236° (REIN.; RUGGLI, *A.* **412**, 7). Löslich in 1300 Tln. Wasser (REIN.). Ist lichtempfindlich (REIN.). — Oxydation mit Kaliumferricyanid: REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 267.

2. Bis-[4-amino-phenyl]-cyclohexyliden-methan $C_{19}H_{22}N_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>C:C(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexyliden-methan $C_{23}H_{30}N_2 = C_6H_{10}:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther (WAHL, MEYER, *Bl.* [4] **7**, 29; LEMOULT, *C. r.* **152**,

963; 155, 218; Schmidlin, v. Escher, *B.* 45, 897). — *Darst.*: L., *C. r.* 155, 218. — Hellgelbe Krystalle (aus Aceton + Methanol oder aus Alkohol). F: 144—145° (W., M.), 144° (L.), 149° bis 150° (korr.) (Sch., v. E.). Löst sich in Eisessig mit blauer Farbe (L., *C. r.* 155, 356). — Liefert mit der äquimolekularen Menge Bleidioxyd in verd. Essigsäure + Salzsäure bei 0° eine blaue Lösung, aus der sich allmählich Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[cyclohexen-(2 oder 3)-yliden]-methan (s. u.) und auf Zusatz von Ammoniak auch Cyclohexenyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Syst. No. 1861) und andere Produkte ausscheiden (L., *C. r.* 155, 356; 157, 598; vgl. a. Sch., v. E., *B.* 45, 897). Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in Alkohol eine blaue Färbung (W., M.). Wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor zu Cyclohexyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan reduziert (L., *C. r.* 154, 1354). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure eine schwache blaue Färbung (L.).

Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-cyclohexyliden-methan $C_{27}H_{38}N_2 = C_6H_{10}:C[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Aus 4.4′-Bis-diäthylamino-benzophenon und Cyclohexylmagnesiumbromid in Benzol (Lemoult, *C. r.* 155, 219). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 74°.

10. Diamine $C_nH_{2n-18}N_2$.

Bis-[4-amino-phenyl]-[cyclohexen-(2 oder 3)-yliden]-methan $C_{19}H_{20}N_2 =$ $H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH{=}CH}{CH_2\cdot CH_2}{>}C:C(C_6H_4\cdot NH_2)_2$ oder $HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}C:C(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[cyclohexen-(2 oder 3)-yliden]-methan $C_{23}H_{28}N_2 = C_6H_8:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexyliden-methan durch Einw. von 1 Mol Bleidioxyd in verd. Essigsäure + Salzsäure bei 0° (Lemoult, *C. r.* 155, 355; 157, 598). Aus Cyclohexenyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol (L., *C. r.* 157, 598). — Farblose oder schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Löst sich in Eisessig mit blauer Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit der äquimolekularen Menge Bleidioxyd in verd. Essigsäure + Salzsäure bei 0° eine blaue Lösung, aus der sich allmählich eine farblose Leukobase vom Schmelzpunkt 228° abscheidet.

11. Diamine $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. **4.4′-Diamino-triphenylmethan** $C_{19}H_{18}N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (*S. 274*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum von salzsaurem 4.4′-Diamino-triphenylmethan in Alkohol: R. Meyer, O. Fischer, *B.* 46, 76. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Cassella & Co., D. R. P. 282198; *C.* 1915 I, 465; *Frdl.* 12, 315; Höchster Farbw., D. R. P. 290102; *C.* 1916 I, 350; *Frdl.* 12, 314.

4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylmethan, Tetramethyl-4.4′-diamino-triphenylmethan, Leukomalachitgrün $C_{23}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S. 275*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (Noelting, Kempf, *Bl.* [4] 17, 388). — Wird beim Kochen mit Ameisensäure und wasserfreiem Natriumformiat in Dimethylanilin und 4-Dimethylamino-diphenylmethan gespalten (Kovache, *A. ch.* [9] 10, 243). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{23}H_{26}N_2+C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Tafeln (aus Alkohol). F: 88,5° bis 89° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* 97, 792).

4.4′-Bis-diäthylamino-triphenylmethan, Tetraäthyl-4.4′-diamino-triphenylmethan $C_{27}H_{34}N_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2$ (*S. 276*). *B.* Entsteht anscheinend beim Erhitzen von Benzalanilin und Äthyljodid unter Ausschluß von Luft und Wasser auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Wasser (Decker, Becker, *A.* 395, 372). — Über den Verlauf der Oxydation durch Wasserstoffperoxyd und Peroxydase aus weißer Rübe vgl. Herzog, Polotzky, *H.* 73, 247. — Überführung in einen Triarylmethanfarbstoff durch Sulfurieren, Oxydieren und Behandeln mit p-Toluidin: Bayer & Co., D. R. P. 287003; *C.* 1915 II, 935; *Frdl.* 12, 210. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln. F: 254° bis 257° (D., B.).

2. **Diamine** $C_{21}H_{22}N_2$.

1. ***4.4′-Diamino-2.2′-dimethyl-triphenylmethan*** $C_{21}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$$

4.4′-Bis-[äthyl-benzyl-amino]-2.2′-dimethyl-triphenylmethan $C_{39}H_{42}N_2 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)\cdot N(C_2H_5)(CH_2\cdot C_6H_5)]_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und (nicht näher beschriebenem)

äthyl-m-tolyl-benzylamin (BAYER & Co., D. R. P. 287003; C. 1915 II, 935; Frdl. 12, 210). — Überführung in einen Triarylmethanfarbstoff durch Sulfurieren, Oxydieren und Behandeln mit p-Toluidin: B. & Co.

2. *4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-triphenylmethan* $C_{21}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 284)*. Überführung in einen Azofarbstoff durch Sulfurieren, Diazotieren und Kuppeln mit einer Pyrazolonverbindung: CASSELLA & Co., D. R. P. 282198; C. 1915 I, 465; Frdl. 12, 315.

3. **4.6-Diamino-1.3-di-β-phenäthyl-benzol** $C_{22}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4.6-Diamino-1.3-distyryl-benzol in Methanol mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BORSCHE, A. 386, 364). — Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Spieße (aus Salzsäure).

N.N′-Diacetylderivat $C_{26}H_{28}O_2N_2$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 4.6-Diamino-1.3-di-β-phenäthyl-benzol (BORSCHE, A. 386, 365). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 224°.

N.N′-Dibenzoylderivat $C_{36}H_{32}O_2N_2$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4.6-Diamino-1.3-di-β-phenäthyl-benzol in Pyridin (BORSCHE, A. 386, 365). — Nadeln (aus Eisessig). F: 273°.

4. **4.4′-Diamino-2.5.2′.5′-tetramethyl-triphenylmethan** $C_{23}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 286)*. *B.* Aus technischem Xylidin durch Erwärmen mit wenig Benzaldehyd und nachfolgendes Erhitzen mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 308785; C. 1918 II, 924; Frdl. 13, 244). — F: 210°.

12. Diamine $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. Diamine $C_{20}H_{16}N_2$.

1. *2.2′-Diamino-dinaphthyl-(1.1′)* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 289)*. F: 189° (MASCARELLI, BRUSA, R. A. L. [5] 22 II, 496; G. 44 I, 553). — Bei der Einw. von Kaliumjodid auf die Bis-diazoniumverbindung erhält man 2.2′-Dijod-dinaphthyl-(1.1′) und geringe Mengen 3.4; 5.6-Dibenzo-carbazol.

2. *4.4′-Diamino-dinaphthyl-(1.1′), Naphthidin* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 289)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in ammoniakalischer Pyridinlösung einen bordeauxroten Niederschlag (REITZENSTEIN, J. pr. [2] 82, 263).

2. 4.6-Diamino-1.3-distyryl-benzol

2. 4.6-Diamino-1.3-distyryl-benzol $C_{22}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dinitro-1.3-distyryl-benzol mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig (BORSCHE, A. 386, 361). — Hellgelbe, grün fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol. Die Lösungen fluorescieren grün; die Fluorescenz wird durch Alkalizusatz verstärkt, durch Säuren geschwächt. — Hydrochlorid. Nadeln.

N.N′-Dibenzalderivat $C_{36}H_{28}N_2$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C_6H_2(N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Diamino-1.3-distyryl-benzol und Benzaldehyd in siedendem Alkohol (BORSCHE, A. 386, 363). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 238—239°. Leicht löslich in Chloroform, kaum in Aceton und Essigester.

N.N′-Dibenzoylderivat $C_{36}H_{28}O_2N_2$ = $(C_6H_5\cdot CH:CH)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Diamino-1.3-distyryl-benzol und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, A. 386, 363). — Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht unterhalb 275°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

13. Diamine $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. **ω.ω-Bis-[4-amino-phenyl]-benzofulven, 3-[4.4'-Diamino-diphenyl-methylen]-inden** $C_{22}H_{18}N_2 = \overset{CH=CH}{C_6H_4 \cdot C : C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2}$.

ω.ω-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-benzofulven, 3-[4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethylen]-inden $C_{26}H_{26}N_2 = \overset{CH=CH}{C_6H_4 \cdot C : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2}$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Indenyl-(3)-magnesiumbromid auf 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Toluol-Lösung bei 100° (COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 217). — Ziegelrot. F: 185°. — Gibt in Chloroform auf Zusatz von etwas Brom eine unbeständige smaragdgrüne Färbung.

2. **Bis-[4-amino-phenyl]-α-naphthyl-methan, 1-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-naphthalin** $C_{23}H_{20}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-methan, 1-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin $C_{27}H_{28}N_2 = C_{10}H_7 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Destillation von 8-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthoesäure-(1) mit Bariumhydroxyd im Vakuum (ZSUFFA, *B.* **43**, 2921). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°. — Wird durch Bleidioxyd in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung oder durch Choranil in alkoh. Lösung zu (nicht näher beschriebenem) Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-carbinol oxydiert.

14. Diamine $C_nH_{2n-28}N_2$.

4.4'-Bis-[4-amino-phenyl]-diphenyl, Diamino-benzerythren, Diamino-quaterphenyl $C_{24}H_{20}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$.

4.4'-Bis-[4-diphenylylamino-phenyl]-diphenyl, Bis-p-diphenylylamino-benzerythren, Bis-p-diphenylylamino-quaterphenyl $C_{48}H_{36}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BÜLOW, *B.* **57**, 1431. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von äther. Salzsäure auf Tetrakis-p-diphenylyl-hydrazin in Benzol (WIELAND, SÜSSER, *A.* **381**, 225). — Nadeln (aus Xylol). F: 275° (W., S.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (W., S.). — Gibt mit Brom oder mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung (W., S.).

15. Diamine $C_nH_{2n-30}N_2$.

α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-amino-phenyl]-äthylen $C_{26}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_2C : C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen $C_{30}H_{30}N_2 = (C_6H_5)_2C : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 108). — Gelbgrüne Krystalle (aus Essigester in Kohlendioxyd-Atmosphäre). F: 211—212°. — Die gelben Lösungen färben sich an der Luft infolge von Oxydation dunkel. Addiert in Tetrachlorkohlenstoff Brom.

16. Diamine $C_nH_{2n-32}N_2$.

α.α-Bis-[4-amino-phenyl]-β.β-diphenylen-äthylen, 9-[4.4'-Diamino-diphenylmethylen]-fluoren, ω.ω-Bis-[4-amino-phenyl]-dibenzofulven $C_{26}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C : C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-β.β-diphenylen-äthylen, 9-[4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethylen]-fluoren, ω.ω-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-dibenzofulven $C_{30}H_{28}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon auf Fluorenyl-(9)-magnesiumbromid in Xylol bei 120° (COURTOT, *A. ch.* [9] **4**, 222). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 215—217° (unkorr.). — Eine Lösung in Chloroform färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Brom vorübergehend intensiv violett, die alkoh. Lösung gibt mit etwas Eisessig ebenfalls eine violette Färbung.

17. Diamine $C_nH_{2n-34}N_2$.

α.ε-Bis-[4-amino-phenyl]-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien $C_{30}H_{26}N_2 = (C_6H_5)_2C:C(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

α.ε-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien $C_{34}H_{34}N_2 = (C_6H_5)_2C:C[CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton mit Diphenylketen-Chinolin auf 120° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 121). — Gelbbraune Krystalle (aus Essigester in Kohlendioxyd-Atmosphäre). F: 169—170°. — Die gelben Lösungen färben sich an der Luft infolge von Oxydation dunkelbraun.

18. Diamine $C_nH_{2n-36}N_2$.

1. **10.10'-Diamino-dianthranyl-(9.9')** $C_{28}H_{20}N_2 = H_2N\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot C\begin{Bmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{Bmatrix}C\cdot NH_2$ s. bei $HN:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>CH\cdot HC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>C:NH$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 456).

2. **4'.4''-Diamino-2-benzhydryl-triphenylmethan, 2-[4.4'-Diamino-benzhydryl]-triphenylmethan** $C_{32}H_{28}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan, 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-triphenylmethan $C_{36}H_{36}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2641) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 389). Aus 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol und Dimethylanilin in siedendem Eisessig (P., *A. ch.* [9] **8**, 36). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 225° (unkorr.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in siedendem Benzol die Chloranil-Verbindung des 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylcarbinols (Syst. No. 1868) (P., *A. ch.* [9] **8**, 38).

4'-Dimethylamino-4''-diäthylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan, 2-[4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzhydryl]-triphenylmethan $C_{38}H_{40}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol und Diäthylanilin in siedendem Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 42) oder aus 2-[4-Diäthylamino-benzyl]-triphenylcarbinol und Dimethylanilin in siedendem Eisessig (P., *A. ch.* [9] **8**, 51). — Prismen (aus Alkohol + Pyridin oder aus Benzol + Alkohol). F: 150° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Pyridin, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Benzol die Chloranil-Verbindung des 4'-Dimethylamino-4''-diäthylamino-2-benzhydryl-triphenylcarbinols (Syst. No. 1868) (P., *A. ch.* [9] **8**, 43).

19. Diamine $C_nH_{2n-38}N_2$.

10-Phenyl-9.9-bis-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{32}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>C(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

10-Phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{36}H_{34}N_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{smallmatrix}>C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Reduktion von 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit Zinkstaub und Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 396). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 283° (unkorr.).

C. Triamine.

1. Triamine $C_nH_{2n-3}N_3$.

1. **Triamine** $C_6H_9N_3$.

1. ***1.2.3-Triamino-benzol*** $C_6H_9N_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit drei NH_2-Gruppen)

1.3-Diamino-2-anilino-benzol, 2.6-Diamino-diphenylamin $C_{12}H_{13}N_3 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dinitro-diphenylamin mit Eisen und Salzsäure (BORSCHE, RANTSCHEFF, *A.* **379**, 170). — Farblose Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 178°. Bräunt sich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin.

2. ***1.2.4-Triamino-benzol*** $C_6H_9N_3$, s. Formel I *(S. 294)*. *B.* Findet sich im Harn mit Chrysoidin gefütterter Hunde (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1064).

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil], Bandrowskische Base $C_{18}H_{18}N_6$, s. Formel II *(S. 296)*. *B.* Zur Bildung durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Wasserstoffperoxyd vgl. HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 594, 600; zur Bildung durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in verd. Ammoniak vgl. H., G., *Ar.* **254**, 606. — Scheidet sich beim Verdünnen der Pyridinlösung mit Wasser wasserfrei aus. F: 239—240°. 20 cm³ Pyridin lösen in der Kälte ca. 2 g BANDROWSKIsche Base. — Einw. von salpetriger Säure: H., G., *Ar.* **254**, 624. Reagiert nicht mit aliphatischen Aldehyden. Kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden in Pyridin in verschiedener Weise, z. B. mit Benzaldehyd zu Benzochinon-(1.4)-bis-[2 (oder 5)-(α-oxy-benzylamino)-5 (oder 2)-benzalamino-anil] (s. u.), mit 4-Chlor-benzaldehyd zu Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-(4-chlor-benzalamino)-anil], mit 4-Nitro-benzaldehyd zu Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-amino-5(oder 2)-(4-nitro-benzalamino)-anil]. Gibt mit Thioessigsäure in Pyridin N.N'-Bis-[2.5-bis-acetamino-phenyl]-p-phenylendiamin (S. 95). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-carbäthoxyamino-anil]. Liefert mit Phenylisocyanat Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-(ω-phenyl-ureido)-anil]. Gibt mit Phthalsäureanhydrid eine bei 295° unter Zersetzung schmelzende Verbindung $C_{34}H_{22}O_4N_6$. — $C_{18}H_{18}N_6+2H_2SO_4$. Bräunliches Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 290°. Unlöslich in kaltem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{18}H_{18}N_6+4HCl+2PtCl_4$. Schwärzlichgraues Krystallpulver.

I. $C_6H_3(NH_2)_3$ (1.2.4) II. $H_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH_2$

Benzochinon-(1.4)-bis-[2 (oder 5)-(α-oxy-benzylamino)-5 (oder 2)-benzalamino-anil] $C_{46}H_{38}O_2N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] mit Benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 618). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 254°. — Geht beim Erhitzen auf 260° in Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-benzalamino-anil] über.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-benzalamino-anil] $C_{46}H_{34}N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-(α-oxy-benzylamino)-5(oder 2)-benzalamino-anil] auf 260° (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 618). — Bräunliches Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 300°.

Anhydrid des Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-(3-chlor-α-oxy-benzylamino)-5(oder 2)-(3-chlor-benzalamino)-anils] $C_{46}H_{32}ON_6Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und 3-Chlor-benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 623). — Bräunliche Krystalle. Schmilzt nicht unterhalb 300°.

$C_6H_4\langle\,[N\cdot C_6H_3<^{N:CH\cdot C_6H_4Cl}_{NH\cdot CH\cdot C_6H_4Cl}]\ \ O\ \ [N\cdot C_6H_3<^{NH\cdot CH\cdot C_6H_4Cl}_{N:CH\cdot C_6H_4Cl}]$

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-(4-chlor-benzalamino)-anil] $C_{46}H_{30}N_6Cl_4 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_4Cl)_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und 4-Chlor-benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 621). — Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht unterhalb 302°.

Anhydrid des Benzochinon-(1.4)-bis-[2 (oder 5)-(3-nitro-α-oxy-benzylamino)-5(oder 2)-(3-nitro-benzalamino)-anils] $C_{46}H_{32}O_9N_{10}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und 3-Nitro-benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 623). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 295°.

$C_6H_4\langle\,[N\cdot C_6H_3<^{N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}]\ \ O\ \ [N\cdot C_6H_3<^{NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2}]$

Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-amino-5(oder 2)-(4-nitro-benzalamino)-anil] $C_{32}H_{24}O_4N_8 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und 4-Nitro-benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 620). — Dunkelrotes Krystallmehl (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 295°.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-cinnamalamino-anil] $C_{54}H_{42}N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Zimtaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 619). — Orangegelbe Nädelchen (aus Pyridin). F: 271° (Zers.).

Anhydroverbindung aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2 (oder 5)-(2.α-dioxy-benzylamino)-5(oder 2)-salicylalamino-anil] $C_{46}H_{36}O_5N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Salicylaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 622). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 295°.

$$C_6H_4\begin{cases} =N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix} \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \\ =N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}\end{cases}$$

Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-amino-5(oder 2)-anisalamino-anil] $C_{34}H_{30}O_2N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Anisaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad, neben Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-anisalamino-anil] (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 619). — Carminrote Kryställchen (aus Pyridin). Schmilzt nicht unterhalb 300°.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2 (oder 5)-(4.α-dioxy-benzylamino)-5 (oder 2)-(4-oxy-benzalamino)-anil] $C_{46}H_{38}O_6N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und 4-Oxy-benzaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 622). — Gelblichweiße Kryställchen (aus Pyridin). Schmilzt nicht unterhalb 302°.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-anisalamino-anil] $C_{50}H_{42}O_4N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Anisaldehyd in Pyridin auf dem Wasserbad, neben Benzochinon-(1.4)-bis-[2(oder 5)-amino-5(oder 2)-anisalamino-anil] (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 619). — Strohgelbe Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht unterhalb 300°.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-vanillalamino-anil] $C_{50}H_{42}O_8N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3\{N:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\}_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Vanillin in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 621). — Gelbliches Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 301° (Zers.).

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-acetamino-anil], Chinon-bis-[2.5-bis-acetamino-anil] $C_{26}H_{26}O_4N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$ *(S. 297)*. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid im Überschuß auf Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] in Pyridin bei Wasserbadtemperatur (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 612). — Carminrote Krystalle. F: 290° bis 291°.

1.2.4-Tris-acetamino-benzol $C_{12}H_{15}O_3N_3 = C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem 1.2.4-Triamino-benzol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KYM, D. R. P. 288190; *C.* **1915** II, 1268; *Frdl.* **12**, 137). — F: 235°. — Gibt mit 4-Nitro-benzaldehyd bei 220° bis 250° 5-Acetamino-2-[4-nitro-styryl]-benzimidazol.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-propionylamino-anil] $C_{30}H_{34}O_4N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Propionsäureanhydrid auf Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 613). — Zinnoberrote Krystalle. F: 273° (Zers.). Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Nitrobenzol und heißem Pyridin.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-benzamino-anil] $C_{46}H_{34}O_4N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 614). — Bräunliche Krystalle (aus Nitrobenzol). Erweicht bei 295°. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-carbäthoxyamino-anil] $C_{30}H_{34}O_8N_6 = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 616). — Hellrote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 284° bis 285°. Fast unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Nitrobenzol und heißem Pyridin.

Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-bis-(ω-phenyl-ureido)-anil] $C_{46}H_{38}O_4N_{10} = C_6H_4[:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)_2]_2$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] und Phenylisocyanat in Pyridin auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 615). — Zinnoberrotes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 300°.

2.4.2′-Triamino-diphenylamin $C_{12}H_{14}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2′.4′-Dinitro-2-amino-diphenylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 294184; *C.* **1916** II, 705; *Frdl.* **13**, 592). — Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen: Höchster Farbw.

2.4.4′-Triamino-diphenylamin $C_{12}H_{14}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 298)*. Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* **93**, 160. — Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen: Höchster Farbw., D. R. P. 294184; *C.* **1916** II, 705; *Frdl.* **13**, 592.

N.N′-Bis-[2.5-bis-acetamino-phenyl]-p-phenylendiamin $C_{26}H_{28}O_4N_6 = C_6H_4[NH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$ *(S. 299)*. *B.* Bei der Einw. von Thioessigsäure auf Benzochinon-(1.4)-bis-[2.5-diamino-anil] in Pyridin (HEIDUSCHKA, GOLDSTEIN, *Ar.* **254**, 614). — Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in Nitrobenzol und Pyridin.

4.2′.4′-Triamino-2 (oder 3)-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{16}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Kondensation von 2.5-Diamino-toluol mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Reduktion des Reaktionsproduktes (Höchster Farbw., D. R. P. 294184; *C.* **1916** II, 705; *Frdl.* **13**, 592). — Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen: Höchster Farbw.

Benzochinon-(1.4)-mono-[5-chlor-2.4-diamino-anil] $C_{12}H_{10}ON_3Cl$, s. Formel I. Vgl. 5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (S. 145).

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-[5-chlor-2.4-diamino-anil]-(4) $C_{12}H_9ON_3Cl_2$, s. Formel II. Vgl. 5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(1) (S. 181).

I. $H_2N \cdot C_6H_2(NH_2)(Cl) \cdot N{:}C_6H_4{:}O$ II. $H_2N \cdot C_6H_2(NH_2)(Cl) \cdot N{:}C_6H_3Cl{:}O$

3. ***1.3.5-Triamino-benzol*** $C_6H_9N_3$, s. nebenstehende Formel.

$H_2N \cdot C_6H_3(NH_2)_2$

1.3.5-Trianilino-benzol $C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3$ *(S. 299)*. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{24}H_{21}N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol + Essigester), Prismen (aus Chloroform). F: 160° (SASTRY, *Soc.* **109**, 272).

1-Amino-3.5-bis-carbäthoxyamino-benzol (?) $C_{12}H_{17}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$(?). *B.* Durch Erhitzen von 1.3.5-Tris-carbäthoxyamino-benzol mit verd. Salzsäure im Rohr auf 100° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 91). — Grauer Niederschlag. F: 172—173°.

1.3.5-Tris-carbäthoxyamino-benzol, Benzol-tricarbamidsäure-(1.3.5)-triäthylester $C_{15}H_{21}O_6N_3 = C_6H_3(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Trimesinsäuretriazid beim Kochen mit absol. Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 90). — Weißer Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 100° 1-Amino-3.5-bis-carbäthoxyamino-benzol(?) und ein bei 182—183° schmelzendes Produkt, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr unter Bildung von Ammoniumchlorid zersetzt wird. Wird 1.3.5-Tris-carbäthoxyamino-benzol mit konz. Salzsäure im Rohr auf 115—120° erhitzt, so entstehen Phloroglucin und Ammoniumchlorid.

4. Derivat eines ***Triaminobenzols (?)***.

Trianilinobenzol (?) $C_{24}H_{21}N_3 = C_6H_3(NH \cdot C_6H_5)_3$(?) *(S. 301)*. *B.* Bei der Einw. von Sulfurylchlorid auf Anilin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (WOHL, KOCH, *B.* **43**, 3298). — Ziegelrote Blättchen (aus Benzol). F: 239—240°.

2. Triamine $C_7H_{11}N_3$.

1. ***2.4.5-Triamino-toluol*** $C_7H_{11}N_3$, s. Formel III.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4.6-diamino-3-methyl-anil] $C_{13}H_{13}ON_3$, s. Formel IV. Vgl. 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) (S. 145).

III. $CH_3 \cdot C_6H_2(NH_2)_3$ IV. $H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N{:}C_6H_4{:}O$ V. $H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N{:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_5$

Benzochinon-(1.4)-anil-[4.6-diamino-3-methyl-anil] $C_{19}H_{18}N_4$, s. Formel V. Vgl. 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-anilino-anil]-(4) (S. 40).

Benzochinon-(1.4)-[4-acetamino-anil]-[4.6-diamino-3-methyl-anil] $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4) (S. 40).

$H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N{:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-[4.6-diamino-3-methyl-anil]-(4) $C_{13}H_{12}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) (S. 181).

CH_3, Cl, $H_2N\cdot\langle\rangle\cdot N:\langle\rangle:O$, NH_2

5-Amino-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol $C_{11}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* 97, 2651). — Krystalle (aus Wasser). F: 131—133°.

5-Amino-2.4-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2.4-bis-acetamino-toluol mit Eisen und verd. Essigsäure (MARON, SALZBERG, *B.* 44, 3004; KYM, RINGER, *B.* 48, 1678). — Krystalle (aus Wasser). F: 252—253° (M., S.; K., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (M., S.). Löst sich leicht in Säuren und Alkalien (M., S.). — Geht beim Erhitzen auf 250° in 6-Acetamino-2.5-dimethyl-benzimidazol über (M., S.). Liefert mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung 1-Acetyl-6-acetamino-5-methyl-benztriazol (Syst. No. 3955) (M., S.; K., R.).

2-Amino-4.5-bis-acetamino-toluol $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NH_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3.4-bis-acetamino-toluol mit Eisen und Essigsäure (MARON, SALZBERG, *B.* 44, 3004). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme, unlöslich in Äther und Ligroin. Löst sich leicht in Säuren, ist unlöslich in Alkalien. — Gibt mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung eine Diazoniumverbindung.

4-Dimethylamino-2.5-bis-acetamino-toluol $C_{13}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_2[N(CH_3)_2](NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 303).* *B.* Aus 2.5-Diamino-4-dimethylamino-toluol und 5-Amino-4-dimethylamino-2-acetamino-toluol durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* 97, 2651, 2652). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236°. — Verändert sich beim Erhitzen auf 245° nicht.

2.4.5-Tris-acetamino-toluol $C_{13}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 5-Amino-2.4-bis-acetamino-toluol und aus 2-Amino-4.5-bis-acetamino-toluol durch Einw. von Acetanhydrid in Benzol (MARON, SALZBERG, *B.* 44, 3005). — Krystalle (aus Wasser). F: 273—274°. Löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Löst sich in Mineralsäuren; schwer löslich in siedender Natronlauge und Ammoniak.

2. ***2.4.6-Triamino-toluol*** $C_7H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 303).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_{11}N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Grünlichschwarze Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 159,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 787).

CH_3; $H_2N\cdot$ ⬡ $\cdot NH_2$; NH_2

3. Triamine $C_8H_{13}N_3$.

1. ***3.4.1²-Triamino-1-äthyl-benzol*** $C_8H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$; ⬡ $\cdot NH_2$; NH_2

3-Amino-4.1²-bis-acetamino-1-äthyl-benzol $C_{12}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4.1²-bis-acetamino-1-äthyl-benzol mit Eisen und verd. Essigsäure (MARON, D. R. P. 294085; *C.* 1916 II, 706; *Frdl.* 13, 904). — F: 168—169°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Benzol. — Liefert bei aufeinanderfolgendem Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure 2-Methyl-5-[β-amino-äthyl]-benzimidazol.

2. ***2.4.6-Triamino-m-xylol*** $C_8H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 303).* *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit Zinn und Salzsäure, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 577, 580). — $C_8H_{13}N_3 + 3HCl$.

CH_3; $H_2N\cdot$ ⬡ $\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$; NH_2

2.4.6-Tris-diacetamino-m-xylol $C_{20}H_{25}O_6N_3 = (CH_3)_2C_6H[N(CO\cdot CH_3)_2]_3$. *B.* Durch Kochen des Hydrochlorids des 2.4.6-Triamino-m-xylols mit Acetanhydrid (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 580). — Nadeln (aus Essigester). F: 192—194°. Sehr leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Alkohol, Benzol und Wasser.

4. **2.4.1³-Triamino-1-propyl-benzol** $C_9H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$; $\cdot NH_2$; NH_2

2.4-Diamino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol $C_{11}H_{19}N_3 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 806). — Kp_{16}: 214—216°. Bräunt sich an der Luft.

5. **2.4.6-Triamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 2.4.6-Triamino-3-tert.-butyl-toluol** $C_{11}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-3-tert.-butyl-toluol *(Hptw. Bd. V, S. 438)* mit Zinn und Salzsäure (HERZIG, WENZEL, *M.* **37**, 570). — Das Hydrochlorid liefert bei längerem Kochen mit Wasser im Kohlendioxyd-Strom Methylphloroglucin. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht ein Bis-acetamino-acetoxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol (Syst. No. 1855). — $C_{11}H_{19}N_3 + 3HCl$. Nadeln. Verfärbt sich an der Luft. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine tiefrote Färbung.

CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $\cdot C(CH_3)_3$; NH_2

6. **2.4.6-Triamino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol** $C_{12}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit Zinn und Salzsäure, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* **37**, 582). — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Wasser in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhält man 2.4-Dimethyl-phloroglucin und x-Amino-x.x-dioxy-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1869). — $C_{12}H_{21}N_3 + 3HCl$. Krystalle.

CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot$; $\cdot C(CH_3)_3$; NH_2

2. Triamine $C_nH_{2n-9}N_3$.

Triamine $C_{10}H_{11}N_3$.

1. ***1.2.4-Triamino-naphthalin*** $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

NH_2; $\cdot NH_2$; NH_2

2.4-Diamino-1-p-toluidino-naphthalin $C_{17}H_{17}N_3 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von N-p-Tolyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) in wasserhaltigem Alkohol mit Ammoniumchlorid und Zink (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 74). — Nadeln (aus Benzol). F: 176—177°. — Sehr leicht oxydierbar, verharzt an der Luft. Gibt mit Natriumnitrit, Äthylnitrit oder Amylnitrit in Gegenwart von Salzsäure in verschiedenen Lösungsmitteln 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4). Liefert bei der Einw. von Nitrosylsulfat in konz. Schwefelsäure und darauffolgender Behandlung mit Alkohol und Kupferpulver eine Verbindung $C_{34}H_{24}O_3N_8$ (s. u.) und geringe Mengen einer Verbindung $C_{19}H_{17}ON_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{34}H_{24}O_3N_8$. *B.* Aus 2.4-Diamino-1-p-toluidino-naphthalin durch Einw. von Nitrosylsulfat in konz. Schwefelsäure und darauffolgende Behandlung mit Alkohol und Kupferpulver, neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{19}H_{17}ON_3$ (s. u.) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 75). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 211—212°. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Ammoniumchlorid eine leicht oxydierbare Base.

Verbindung $C_{19}H_{17}ON_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 2.4-Diamino-1-p-toluidino-naphthalin durch Einw. von Nitrosylsulfat in konz. Schwefelsäure und darauffolgende Behandlung mit Alkohol und Kupferpulver, neben einer Verbindung $C_{34}H_{24}O_3N_8$ (s. o.) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 76). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 234—235°.

2.4-Diamino-1-benzolsulfamino-naphthalin $C_{16}H_{15}O_2N_3S = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von N-Benzolsulfonyl-2.4-dinitro-naphthylamin-(1) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, GODDEN, *Soc.* **97**, 1716). — Farblose Nadeln (aus Toluol + Petroläther). F: 195—197°. Leicht löslich in Säuren und wäßr. Alkali. — Bräunt sich an der Luft. Ist in wäßr. Lösung sehr unbeständig. Liefert mit Äthylnitrit und alkoh. Salzsäure 1-Benzolsulfonyl-[naphtho-2'.1':4.5-triazol] (Syst. No. 3811).

2. ***1.2.6-Triamino-naphthalin*** $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

NH_2; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$

1.6-Diamino-2-p-toluolsulfamino-naphthalin $C_{17}H_{17}O_2N_3S = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-p-Toluolsulfonyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender

wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 150). — Nadeln (aus Toluol). F: 190°. Ist besonders in feuchtem Zustand leicht oxydierbar.

1.6-Diamino-2-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-naphthalin $C_{18}H_{19}O_2N_3S = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-1.6-dinitro-naphthylamin-(2) mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 152). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). Zersetzt sich bei 185°.

3. ***1.4.5-Triamino-naphthalin*** $C_{10}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4.5-diamino-naphthyl-(1)-imid] $C_{16}H_{13}ON_3 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot N:C_6H_4:O$. Vgl. 5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (S. 145).

2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-[4.5-diamino-naphthyl-(1)-imid]-(4) $C_{16}H_{11}ON_3Cl_2 = (H_2N)_2C_{10}H_5\cdot N:C_6H_2Cl_2:O$. Vgl. 5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[3.5-dichlor-4-oxy-anil]-(1) (S. 183).

3. Triamine $C_nH_{2n-11}N_3$.

1. **2.4.4′-Triamino-diphenyl** $C_{12}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 306*). Geht beim Einleiten von Kohlensäure in die alkal. Suspension in Lösung (KARRER, *B.* **47**, 2283). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 234025, 247647; *C.* **1911** I, 1470; **1912** II, 168; *Frdl.* **10**, 793; **11**, 404.

2. **4.4′.α-Triamino-diphenylmethan, 4.4′-Diamino-benzhydrylamin** $C_{13}H_{15}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

α-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-diphenylmethan, 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrylamin, Leukauramin $C_{17}H_{23}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH_2$ (*S. 307*). Liefert beim Kochen mit schwach angesäuertem Methanol 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol-methyläther, mit schwach angesäuertem Alkohol (nicht isolierten) 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol-äthyläther (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2921).

N-Chloracetyl-leukauramin $C_{19}H_{24}ON_3Cl = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Leukauramin und Chloracetylchlorid in Benzol + Toluol bei Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 472). — Fast farblose Platten und Nadeln (aus Alkohol). F: 164—164,5° (korr.; geringe Zersetzung). Wird an der Luft grünlichblau. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. Löst sich in Essigsäure mit blauer, in Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315.

Bis-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-amin $C_{34}H_{43}N_5 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot NH\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S. 309*). *B.* Durch Behandeln des Pikrats des 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrols mit überschüssigem wäßrigem Ammoniak (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2922). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 188°. — Spaltet beim Erhitzen mit Alkohol Ammoniak ab.

3. **Triamine** $C_{14}H_{17}N_3$.

1. ***4.6.4′-Triamino-3-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel.

6.4′-Diamino-4-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{21}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dimerem Anhydro-[6-amino-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol] (Syst. No. 1855) und Anilin in wäßr. saurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **49**, 694). — Öl.

4.4′-Diamino-6-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{16}H_{21}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und Anilin in wäßriger saurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3063). — Öl.

6-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{25}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dimerem Anhydro-[6-amino-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol] (Syst. No. 1855) und Dimethylanilin in wäßriger saurer Lösung (v. BRAUN, *B.* **49**, 694). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 145—146°.

4-Amino-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{25}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und Dimethylanilin in wäßriger saurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3063). — Krystalle (aus Äther). F: 92°. — Gibt eine bei 134° schmelzende Benzoylverbindung.

6-Dimethylamino-4.4'-bis-acetamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{20}H_{25}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4.4'-Diamino-6-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan mit Acetanhydrid (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3063). — F: 207°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

4-Dimethylamino-6.4'-bis-benzamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{30}H_{29}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 6.4'-Diamino-4-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan und Benzoylchlorid (v. BRAUN, *B.* **49**, 694). — F: 170°.

2. ***6.2'.4'-Triamino-3-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel.

$$H_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3)$$

2'-Amino-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{25}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2'-Nitro-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 97—98°.

4. Triamine $C_nH_{2n-19}N_3$.

1. Triamine $C_{19}H_{19}N_3$.

1. ***2.4'.4''-Triamino-triphenylmethan*** $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$.

2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan $C_{23}H_{27}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 311)*. Liefert mit gelbem Quecksilberoxyd in siedendem Xylol 3-Dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin und 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (O. FISCHER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **82**, 289).

Malondialdehyd-bis-[2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[2-(4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{49}H_{54}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 38). — Helles Pulver mit 1 H_2O(?) (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Äther, Aceton und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer essigsaurer Lösung eine grüne Färbung.

4'.4''-Bis-diäthylamino-2-chloracetamino-triphenylmethan $C_{29}H_{36}ON_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2. ***3.4'4''-Triamino-triphenylmethan*** $C_{19}H_{19}N_3 = CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$.

3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan $C_{23}H_{27}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 312)*. Reaktion von diazotiertem 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan mit 2-Chlormercuri-phenol in Natronlauge: REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 80.

Malondialdehyd-anil-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] $C_{32}H_{34}N_4 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und [α-Oxy-propargyl]-anilin *(Hptw. Bd. XII, S. 193)* in alkoh. Salzsäure (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 49). — $C_{32}H_{34}N_4 + HCl + 2H_2O$. Sintert bei 160°. F: 192°. Gibt bei der Oxydation eine grüne Färbung.

Malondialdehyd-bis-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[3-(4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{49}H_{54}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 39). — Gelbes Pulver mit 1 H_2O (aus Natriumacetat enthaltender Essigsäure). Sintert bei 105°. F: 135°.

3. ***4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan, Paraleukanilin*** $C_{19}H_{19}N_3$ = $CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_3$ *(S. 313)*. Liefert mit Kaliumferricyanid in verd. Alkohol einen dunkelblauen Niederschlag (KOTSCHUBEJ, Ж. 46, 1053; C. 1915 I, 985). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_{19}H_{19}N_3 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Prismen. F: 140° (SUDBOROUGH, Soc. 109, 1346).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan, N.N.N'.N'.N''.N''-Hexamethylparaleukanilin, Leukokrystallviolett $C_{25}H_{31}N_3$ = $CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_3$ *(S. 315)*. *B.* Beim Kochen von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-α-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in Isoamylalkohol (FISCHL, M. 35, 524). Bei mehrstündigem Erwärmen von Phenyl-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-sulfon mit Dimethylanilin in Eisessig (HINSBERG, B. 50, 471). — F: 177—178° (F.), 174° (H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (NOELTING, KEMPF, Bl. [4] 17, 388). — Das Hydrochlorid gibt mit Spuren von freiem Chlor in Wasser sofort eine violette Färbung (LE ROY, C. r. 163, 227). Beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure in Gegenwart von Natriumformiat tritt quantitative Spaltung in Dimethylanilin und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan ein (GUYOT, KOVACHE, C. r. 156, 1326; K., A. ch. [9] 10, 242). Bildet ein in Wasser leicht lösliches Perchlorat (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, B. 43, 2627).

Malondialdehyd-anil-[4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] $C_{32}H_{34}N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und [α-Oxy-propargyl]-anilin in alkoh. Salzsäure (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, J. pr. [2] 86, 48). — $C_{32}H_{34}N_4$ + HCl. Blaugrüne Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 155°. F: 178°. Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer, essigsaurer Lösung eine blaue Färbung.

Malondialdehyd-bis-[4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[4-(4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[4-(4.4'-bis-dimethyl-amino-benzhydryl)-anil]** $C_{49}H_{54}N_6$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, J. pr. [2] 86, 40). — Grüngelbe Flocken. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer, essigsaurer Lösung in starker Verdünnung eine rotviolette Färbung. — Pikrat $C_{49}H_{54}N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 125°. Schwer löslich.

S. 317, Zeile 7 v. o. statt „4.4'.4''-Tris-salicylal-triphenylmethan“ *lies* „4.4'.4''-Tris-salicylalamino-triphenylmethan“.

N.N'-Bis-[4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-phenyl]-formamidin $C_{47}H_{52}N_6$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Orthoameisensäureäthylester durch Erhitzen in Diisoamyläther bis auf 176° oder durch Erwärmen in Essigsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, J. pr. [2] 86, 64, 65). — Weißes Pulver. F: 199—200°. — Durch Oxydation entstehen Farbstoffe, die tannierte Baumwolle dunkelblau oder blauviolett färben. — $C_{47}H_{52}N_6 + 2H_2O$ (?). F: 70°.

4.4'-Bis-dimethylamino-4''-chloracetamino-triphenylmethan $C_{25}H_{28}ON_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan und Chloracetylchlorid in Benzol in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, J. biol. Chem. 21, 141). — Grünliche Krystalle (aus absol. Alkohol). Sintert oberhalb 80°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

4.4'-Bis-diäthylamino-4''-chloracetamino-triphenylmethan $C_{29}H_{36}ON_3Cl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2.2'-Dichlor-4.4'.4''-tris-dimethylamino-triphenylmethan $C_{25}H_{29}N_3Cl_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 2.2'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-benzhydrol und Dimethylanilin in saurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, B. 46, 3464). — Krystalle. F: 193°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

4. ***4.4'.α-Triamino-triphenylmethan*** $C_{19}H_{19}N_3$ = $(H_2N \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot NH_2$.

α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan $C_{23}H_{27}N_3$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Man führt die Carbinolbase des Malachitgrüns mit verd. Salzsäure in das Farbsalz über, schüttelt dieses mit Chloroform aus und leitet Ammoniak in die Lösung ein (VILLIGER, KOPETSCHNI, B. 45, 2918). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 138°. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf ca. 110°. Geht beim Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol quantitativ in 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-äthyläther über.

4.4'-Bis-dimethylamino-α-anilino-triphenylmethan $C_{29}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-methyläther mit Anilin auf 135—145° (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2918). Bei Einw. von Anilin auf Malachitgrün (Farbsalz) in Pyridin (V., K.). — Prismen (aus Xylol + Äther). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 187° und 195° unter Zersetzung. — Geht beim Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol quantitativ in 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-äthyläther über.

2. Triamine $C_{20}H_{21}N_3$.

1. ***4.4'.4''-Triamino-2-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ — $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)$—CH—$C_6H_4\cdot NH_2$; $C_6H_4\cdot NH_2$

Malondialdehyd-bis-[3-methyl-4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[3-Methyl-4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[3-methyl-4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{51}H_{58}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 42, 45). — Gelbes Pulver mit $1H_2O$ (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 90°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Pikrat $C_{51}H_{58}N_6 + C_6H_3O_7N_3$. Sintert bei 92°. Beginnt bei ca. 170° zu schmelzen.

2. ***5.4'.4''-Triamino-2-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ — $H_2N\cdot C_6H_4$—CH—$C_6H_3(CH_3)(NH_2)$; $C_6H_4\cdot NH_2$

4'.4''-Bis-dimethylamino-5-[α-oxy-propargylamino]-2-methyl-triphenylmethan $C_{27}H_{31}ON_3 = CH:C\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan und Propargylaldehyd (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 47). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Lichtgelbes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 177°. — $C_{27}H_{31}ON_3 + 3HCl + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 253°.

Malondialdehyd-[4-methyl-anil]-[4-methyl-3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] $C_{34}H_{38}N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan auf die Anlagerungsverbindung aus Propargylaldehyd und p-Toluidin in alkoh. Salzsäure (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 50). — $C_{34}H_{38}N_4 + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei ca. 156° dunkler und beginnt bei 180° zu schmelzen.

Malondialdehyd-bis-[4-methyl-3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[4-Methyl-3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[4-methyl-3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{51}H_{58}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S. 320*). *B.* Zur Bildung aus 5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan und Propiolaldehyd-diäthylacetal vgl. REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 46. Durch Kochen von 5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan mit β-Äthoxy-acrolein-diäthylacetal in absol. Alkohol (R., B., *J. pr.* [2] **86**, 51, 58). — Gelbliches Pulver. F: 194°.

3. ***4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylmethan, Leukanilin*** $C_{20}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 321*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (NOELTING, KEMPF, *Bl.* [4] **17**, 388). Bildet ein leicht lösliches Perchlorat (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2627).

CH₃ — $H_2N\cdot C_6H_4$—CH—$C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$; $C_6H_4\cdot NH_2$

Malondialdehyd-bis-[2-methyl-4-(4.4'-bis-dimethyl-amino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[2-Methyl-4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[2-methyl-4-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{51}H_{58}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in

salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 42). — Gelbes Krystallpulver mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 115—120°. Die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich und färbt sich beim Kochen violett.

4. ***6.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)$

Malondialdehyd-bis-[4-methyl-2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[4-Methyl-2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[4-methyl-2-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{51}H_{58}N_6$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 43). — Lichtgelbes Pulver mit $1H_2O$ (aus Natriumacetat enthaltender Essigsäure). Sintert bei ca. 85°. F: 120°.

5. ***3.4'.4''-Triamino-4-methyl-triphenylmethan*** $C_{20}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$

3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan $C_{24}H_{29}N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ (*S. 324*). Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 141° (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 38).

Malondialdehyd-bis-[2-methyl-5-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil] bezw. **β-[2-Methyl-5-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anilino]-acrolein-[2-methyl-5-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-anil]** $C_{51}H_{58}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ bezw. $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan und Propargylaldehyd-diäthylacetal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 44). — Gelblichgrünes Pulver mit 1 H_2O (aus Natriumacetat enthaltender Essigsäure). Zersetzt sich bei ca. 75°. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer, essigsaurer Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

5. Triamine $C_nH_{2n-45}N_3$.

9-Phenyl-9.10.10-tris-[4-amino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{38}H_{31}N_3 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$.

9-Phenyl-9.10.10-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{44}H_{43}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit Dimethylanilin in Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 393). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 264° (unkorr.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

9-Phenyl-10.10-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{46}H_{47}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit Diäthylanilin in Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 394). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 260° (unkorr.).

9-Phenyl-9-[4-dimethylamino-phenyl]-10.10-bis-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{48}H_{51}N_3 = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit Dimethylanilin in Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 413). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 220° (unkorr.).

9-Phenyl-9.10.10-tris-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{50}H_{55}N_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C{<}{C_6H_4 \atop C_6H_4}{>}C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen mit Diäthylanilin in Eisessig (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 412). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 258°. Löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos.

D. Tetraamine.

1. Tetraamine $C_nH_{2n-2}N_4$.

1.2.4.5-Tetraamino-benzol $C_6H_{10}N_4 = C_6H_2(NH_2)_4$.

1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzol $C_{18}H_{18}N_4 = (H_2N)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_5)_2$ *(S. 337)*. Liefert bei der Oxydation 2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1) (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 365). Kondensiert sich mit Phenanthrenchinon in salzsaurer Lösung zu 6-Amino-7-anilino-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-chlorphenylat (Syst. No. 3758) (KEHRMANN, *B.* **50**, 557); reagiert analog mit Benzil.

2. Tetraamine $C_nH_{2n-8}N_4$.

1.2.5.8-Tetraamino-naphthalin $C_{10}H_{12}N_4 = C_{10}H_4(NH_2)_4$. *B.* Durch Reduktion von 1.2.5.8-Tetranitro-naphthalin mit Jodphosphor und Wasser (WILL, *B.* **28**, 371) oder mit Zinn und rauchender Salzsäure (WILL, *B.* **28**, 2234). — Die freie Base zersetzt sich sofort (W.). — Verwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D. R. P. 285769; *C.* **1915 II**, 291; *Frdl.* **12**, 548.

3. Tetraamine $C_nH_{2n-10}N_4$.

1. **2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenyl** $C_{12}H_{14}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ *(S. 338)*. Anwendung zum Entwickeln von auf der Faser diazotierten Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 273312; *C.* **1914 I**, 1790; *Frdl.* **11**, 476.

S. 338, Zeile 1 v. u. hinter „durch Erwärmen“ schalte ein „mit Salzsäure und“.

2. **2.4.2'.4'-Tetraamino-diphenylmethan** $C_{13}H_{16}N_4 = CH_2[C_6H_3(NH_2)_2]_2$.

2.2'-Diamino-4.4'-bis-acetamino-diphenylmethan $C_{17}H_{20}O_2N_4 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ *(S. 341)*. *B.* {Beim Behandeln von 2.2'-Dinitro-4.4'-bis-acetamino-diphenylmethan . . . (DUVAL, *C. r.* **146**, 1325; *Bl.* [4] 7, 530)}; vgl. EHRLICH, BAUER, *B.* **48**, 505). — Liefert bei der Behandlung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und darauffolgenden Einw. von Kaliumselenocyanat in mit Natriumacetat essigsauer gemachter Lösung ein Gemisch von Produkten, dessen in Alkohol schwer löslicher Teil beim Kochen mit Schwefelsäure und Fällen mit Salzsäure 3.6-Diamino-selenoxanthyliumchlorid gibt (E., B.).

3. **Tetraamine** $C_{14}H_{18}N_4$.

1. ***2.4.2'.4'-Tetraamino-dibenzyl, α.β-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-äthan*** $C_{14}H_{18}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4.2'.4'-Tetranitro-dibenzyl mit Zinn und Salzsäure oder von 4.4'-Dinitro-2.2'-diamino-dibenzyl mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 802). — Krystalle (aus Wasser). F: 150°.

2. ***4.6.2'.4'-Tetraamino-3-methyl-diphenylmethan*** $C_{14}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: $H_2N \cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH_2$ — Beschriftungen: CH₃, H₂N, CH₂, NH₂, NH₂, NH₂]

4.2'-Diamino-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan $C_{18}H_{26}N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.2'-Dinitro-6.4'-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3068). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

3. ***4.5.4'.5' - Tetraamino - 3.3' - dimethyl - diphenyl*** $C_{14}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $H_2N\cdot C_6H(CH_3)(NH_2)\cdot C_6H(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$ — CH_3, CH_3; NH_2, NH_2)

5.5'-Diamino-4.4'-bis-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyl $C_{18}H_{22}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5.5'-Dinitro-4.4'-bis-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Zink und alkoh. Salzsäure bei 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 293187; *C.* 1916 II, 293; *Frdl.* 13, 565; B. & Co., Priv.-Mitt.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). — Überführung in einen gelben Schwefelfarbstoff durch Verschmelzen mit Schwefel und Benzidin: B. & Co.

4. **4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan** $C_{15}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $H_2N\cdot C_6H(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$ — CH_3, CH_3; NH_2, NH_2)

4.4'-Diamino-6.6'-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan $C_{19}H_{28}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dinitro-6.6'-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* 46, 3068). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin).

5. **α.ζ-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-hexan** $C_{18}H_{26}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von α.ζ-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-hexan mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1525). — Zuweilen bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138° (v. B., D., K.). Leicht löslich in heißem Alkohol (v. B., D., K.). — Gibt mit Natriumnitrit in verdünnter saurer Lösung einen braunen Farbstoff (v. B., K., *B.* 46, 1527). Reaktion mit 4-Nitroso-dimethylanilin: v. B., K. Kondensiert sich mit 2 Mol 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Essigsäure in Gegenwart von Salzsäure zu α.ζ-Bis-[2.4-diamino-x-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-phenyl]-hexan (v. B., K.). Gibt bei der Behandlung mit 2 Mol Benzoldiazoniumchlorid α.ζ-Bis-[2.4-diamino-5-benzolazo-phenyl]-hexan (v. B., K.). — $C_{18}H_{26}N_4 + 4HCl$. F: 275° (v. B., D., K.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 213—215° (v. B., D., K.).

α.ζ-Bis-[2.4-bis-benzalamino-phenyl]-hexan $C_{46}H_{42}N_4 = (C_6H_5\cdot CH:N)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_3(N:CH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Benzaldehyd auf die vorangehende Verbindung (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1525). — F: 151°. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol.

α.ζ-Bis-[2-amino-4-acetamino-phenyl]-hexan $C_{22}H_{30}O_2N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α.ζ-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-hexan mit Eisessig und einigen Tropfen Wasser (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1525). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 167°.

α.ζ-Bis-[2.4-bis-acetamino-phenyl]-hexan $C_{26}H_{34}O_4N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von α.ζ-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-hexan mit Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1525). — Krystalle (aus Eisessig). F: 270°.

α.ζ-Bis-[2.4-bis-benzamino-phenyl]-hexan $C_{46}H_{42}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot[CH_2]_6\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Schmilzt nicht unterhalb 280° (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1525). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6. **β.η-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-octan** $C_{20}H_{30}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot[CH_2]_4\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von β.η-Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-octan mit Zinn und Salzsäure (v. BRAUN, DEUTSCH, KOSCIELSKI, *B.* 46, 1526). — Blättchen (aus Wasser). F: 131° (v. B., D., K.). — Gibt mit Natriumnitrit in verdünnter saurer Lösung einen braunen Farbstoff (v. B., K., *B.* 46, 1527). Kondensation mit 4-Nitroso-dimethylanilin und mit Benzoldiazoniumchlorid: v. B., K., *B.* 46, 1528, 1529. — Hydrochlorid. F: 277°; leicht löslich in Wasser (v. B., D., K.).

4. Tetraamine $C_nH_{2n-12}N_4$.

2.6.2'.6'-Tetraamino-stilben, α.β-Bis-[2.6-diamino-phenyl]-äthylen $C_{14}H_{16}N_4 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Entsteht anscheinend in unreinem Zustand bei der Reduktion von 2.6.2'.6'-Tetranitro-stilben mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* 45, 3060). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164° bis 166°. Wird beim Aufbewahren an der Luft grau.

5. Tetraamine $C_nH_{2n-18}N_4$.

4.4′.4″.α-Tetraamino-triphenylmethan $C_{19}H_{20}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Parafuchsin (Syst. No. 1865) in methylalkoholischer Lösung bei 0° (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2921). — Gelbliche Prismen. Leicht löslich in Pyridin, schwer in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit schwach angesäuertem Methanol in 4.4′.4″-Triamino-triphenylcarbinol-methyläther über.

α-**Amino-4.4′.4″-tris-dimethylamino-triphenylmethan** $C_{25}H_{32}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Krystallviolett in Chloroform (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2920) oder in verd. Essigsäure (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 953, 957). — Blättchen (aus Äther) oder Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 190—195° (Zers.) (V., K.), 193—195° (N., S.). Schwer löslich in Äther und Ligroin (V., K.). — Geht beim Lösen in wasserhaltigen Lösungsmitteln teilweise in 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol über (N., S.). Liefert beim Erhitzen mit schwach angesäuertem Alkohol 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol-äthyläther (V., K.).

α-**Amino-4.4′.4″-tris-diäthylamino-triphenylmethan** $C_{31}H_{44}N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf Äthylviolett (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 959). — Nadeln (aus Ligroin). F: 141,5—142,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Ligroin.

6. Tetraamine $C_nH_{2n-24}N_4$.

4.4′.α-Triamino-α-[4-amino-naphthyl-(1)]-diphenylmethan, Amino-bis-[4-amino-phenyl]-[4-amino-naphthyl-(1)]-methan $C_{23}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel.

$H_2N \cdot C_6H_4 - C(NH_2) - C_6H_4 \cdot NH_2$ (am C: $C_{10}H_6 \cdot NH_2$)

α-**Amino-4.4′-bis-dimethylamino-α-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-diphenylmethan** $C_{29}H_{34}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(NH_2) \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von Naphthoblau (Syst. No. 1868) mit Ammoniak (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 966). — Krystalle (aus Ligroin). F: 173—175°.

7. Tetraamine $C_nH_{2n-26}N_4$.

α.α.β.β-Tetrakis-[4-amino-phenyl]-äthan $C_{26}H_{26}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

α.α.β.β-**Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan** $C_{34}H_{42}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(vgl. S. 345)*. *B.* Durch Kochen von α.α.β.β-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen mit Natrium in Isoamylalkohol (FISCHL, *M.* **35**, 528). — Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Benzol, leichter in Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin. — $C_{34}H_{42}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus verd. Salzsäure).

8. Tetraamine $C_nH_{2n-28}N_4$.

α.α.β.β-Tetrakis-[4-amino-phenyl]-äthylen $C_{26}H_{24}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C:C(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$.

α.α.β.β-**Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen** $C_{34}H_{40}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 345)*. *B.* Durch Reduktion von Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol mit Zinn und konz. Salzsäure in der Siedehitze (FISCHL, *M.* **35**, 525). Aus 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-α-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan durch Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub und konz. Salzsäure (F., *M.* **35**, 530). — Grünlichgelbe, wahrscheinlich monokline Prismen (aus Benzol + Petroläther). Sintert gegen 290°; F: 295—300° (unkorr.; Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Zeigt beim Überleiten von Sauerstoff eine moosgrüne Luminescenz. Wird durch Natrium in siedendem Isoamylalkohol zu α.α.β.β-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan reduziert. Gibt mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure fast sofort das schwer lösliche Zinndoppelsalz. — Gibt mit Ammoniumpersulfat in konz. Schwefelsäure eine blutrote, mit Eisenchlorid in Aceton eine dunkelviolette Färbung. — $C_{34}H_{40}N_4 + 4HCl + 2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure).

9. Tetraamine $C_nH_{2n-34}N_4$.

1.2-Bis-[4.4'-diamino-benzhydryl]-benzol, ω.ω.ω'.ω'-Tetrakis-[4-amino-phenyl]-o-xylol $C_{32}H_{30}N_4 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

1.2-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzol, ω.ω.ω'.ω'-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-o-xylol $C_{40}H_{46}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Phthalaldehyd mit mehr als 6 Mol Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120—130° (WEITZ, *A.* **418**, 12). Durch Erhitzen von 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd mit überschüssigem Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 120—130° (W., *A.* **418**, 14). — Fast farblose Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 245°. Wird allmählich grün. Sehr wenig löslich in Methanol und Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, Aceton und heißem Amylalkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

E. Pentaamine.

1. Pentaamine $C_nH_{2n-1}N_5$.

Pentaaminobenzol $C_6H_{11}N_5 = C_6H(NH_2)_5$.

Jod-pentaanilino-benzol $C_{36}H_{30}N_5I = C_6I(NH\cdot C_6H_5)_5$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-1.3.5-trijod-benzol mit Anilin (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** II, 1275). — Amorph, dunkelblau. Unlöslich in Chloroform und Alkohol. Verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich.

2. Pentaamine $C_nH_{2n-33}N_5$.

4-Amino-1.3-bis-[4.4'-diamino-benzhydryl]-benzol, 4-Amino-ω.ω.ω'.ω'-tetrakis-[4-amino-phenyl]-m-xylol $C_{32}H_{31}N_5$, s. nebenstehende Formel.

$CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$ / $CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$ / NH_2

4-Amino-1.3-bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzol, 4-Amino-ω.ω.ω'.ω'-tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-m-xylol $C_{40}H_{47}N_5 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-5-[4.4'-dimethylamino-benzhydryl]-oxindol durch Oxydation mit Chloranil in siedender alkoholischer Lösung und Reduktion des Produkts mit Zinkstaub und Eisessig (REITZENSTEIN, BREUNING, *A.* **372**, 285). — Weißes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 149—150°. Leicht löslich in Methanol, löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Färbt sich an der Luft unter teilweiser Oxydation blau. Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd eine rötlichblaue Färbung.

F. Oktaamine.

α.ζ-Bis-[2.4-diamino-x-(4.4'-diamino-benzhydryl)-phenyl]-hexan $C_{44}H_{50}N_8 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot CH(C_6H_4\cdot NH_2)_2$.

α.ζ-Bis-[2.4-diamino-x-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-phenyl]-hexan $C_{52}H_{66}N_8 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 1 Mol α.ζ-Bis-[2.4-diamino-phenyl]-hexan und 2 Mol 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Essigsäure in Gegenwart von Salzsäure (v. BRAUN, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1528). — Farblose Flocken (aus Chloroform + Alkohol). F: 222°. Löslich in Chloroform, kaum löslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen grünen Farbstoff.

Tetraacetylverbindung $C_{60}H_{74}O_4N_8 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot [CH_2]_6\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von α.ζ-Bis-[2.4-diamino-x-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-phenyl]-hexan mit Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, KOSCIELSKI, *B.* **46**, 1529). — Flocken. F: 255—256°.

G. Oxy-amine.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole bezw. Phenole und Amine sind.)

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}O$.

1. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexanols-(2) $C_7H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot OH$.

[2-Oxy-hexahydrobenzyl]-anilin $C_{13}H_{19}ON = H_2C<\substack{CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH_2 —— CH_2}>CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Anilinomethylen-cyclohexanon-(2) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 179) mit Natrium und siedendem Alkohol (BORSCHE, SCHMIDT, *B.* **43**, 3400). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98—100°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Anilinschwarz und Δ^1-Tetrahydrobenzaldehyd.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_9H_{18}O$.

1. *Aminoderivate des [β-Oxy-propyl]-cyclohexans* $C_9H_{18}O = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

[γ-Dimethylamino-β-oxy-propyl]-cyclohexan $C_{11}H_{23}ON = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, wenn man Allylcyclohexan mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd in wasserhaltigem Äther umsetzt und das entstandene Gemisch von β-Jod-γ-cyclohexyl-propylalkohol und β'-Jod-β-cyclohexyl-isopropylalkohol mit 2 Mol Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 80—100° erhitzt (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] 15, 180). — Blaßgelbe Flüssigkeit. Kp_{19}: 133—134°. D^0: 0,9340. — Hydrojodid. Krystalle.

[γ-Dimethylamino-β-benzoyloxy-propyl]-cyclohexan $C_{18}H_{27}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. F: 182° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 180).

Trimethyl-[β-oxy-γ-cyclohexyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{26}ON \cdot I$. F: 175° (DE RESSÉGUIER, *Bl.* [4] **15**, 180).

2. *Aminoderivat des 1-Propyl-cyclohexanols-(1)* $C_9H_{18}O = C_6H_{10}(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Methyl-[γ-(1-oxy-cyclohexyl)-propyl]-anilin $C_{16}H_{25}ON = H_2C<\substack{CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2}>C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Magnesiumverbindung des Methyl-[γ-brom-propyl]-anilins durch Umsetzen mit Cyclohexanon in Äther (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 1729). — Zähe Flüssigkeit. Destilliert unter vermindertem Druck zwischen 200° und 215°.

3. Aminoderivat des 1-Methyl-3-tert.-butyl-cyclopentanols-(1) $C_{10}H_{20}O = (CH_3)[(CH_3)_3C]C_5H_7 \cdot OH$.

3²-Amino-1-methyl-3-tert.-butyl-cyclopentanol-(1), Oxydihydro-α-fencholenamin $C_{10}H_{21}ON = \substack{H_2C \cdot CH_2 \\ (HO)(CH_3)C \cdot CH_2}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 350)*. Kp_{15}: 134°; Kp_{1-2}: 112—113° (WALLACH, *A.* **414**, 228). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Eisessig Dioxyfencholan (Ergw. Bd. VI, S. 376).

b) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aminoderivate des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

Monoaminoderivate des Phenols.

2-Amino-phenol und seine Derivate.

2-Amino-1-oxy-benzol, 2-Amino-phenol, o-Amino-phenol $C_6H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 354)*. *B.* Beim Leiten der Dämpfe von o-Nitro-phenol mit Wasserstoff über fein-verteiltes Nickel bei 170—180° (Brown, Carrick, *Am. Soc.* **41**, 438; vgl. Mignonac, *Bl.* [4] 7, 270) oder besser über fein verteiltes Kupfer bei ca. 265° (Br., C., *Am. Soc.* **41**, 437). Bei der Reduktion von o-Nitro-phenol durch Natriumhypophosphit in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von schwammigem Kupfer (Mailhe, Murat, *Bl.* [4] 7, 955). — Platten oder Nadeln. F: 170° (M., M.; Br., C.; Bellucci, Grassi, *G.* **43** II, 723). Thermische Analyse des Systems mit Cineol: Be., Gr. — Kondensiert sich mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkoh. Alkali bei 70° zu 2.4-Dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 295). {2-Amino-phenol verbindet sich mit Brenzcatechin bei 270° zu Phenoxazin .... *A.* **322**, 9)}; vgl. Kehrmann, Neil, *B.* **47**, 3108. Gibt beim Erhitzen mit 1.2-Dioxy-naphthalin im Kohlendioxyd-Strom auf 260° 1.2-Benzo-phenoxazin und geringe Mengen 3.4-Benzo-phenoxazin (Goldstein, Ludwig-Semelitch, *Helv.* **2**, 660). Beim Erhitzen mit 2.3-Dioxy-naphthalin im Kohlendioxyd-Strom auf 200° erhält man 2.3-Benzo-phenoxazin und geringe Mengen [2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-amin (Ke., N., *B.* **47**, 3102). 2-Amino-phenol liefert mit Acetylaceton Acetylaceton-mono-[2-oxy-anil] (S. 112) (Suida, *J. pr.* [2] **83**, 241). Beim Kochen mit 2 Mol α-Naphthochinon in siedendem Alkohol bildet sich 2-[2-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Grossmann, *J. pr.* [2] **92**, 387). Das Hydrochlorid gibt beim Kochen mit 4-Anilino-naphthochinon-(1.2) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 188) die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4228) und deren Anil (Syst. No. 4347) (Goldstein, Ludwig-Semelitch, *Helv.* **2**, 658). Bei mehrstündigem Kochen von 2-Amino-phenol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht O.N.N-Triacetyl-[2-amino-phenol] (Diepolder, *B.* **44**, 2500); aus 2-Amino-phenol-hydrochlorid erhält man unter gleichen Bedingungen O.N-Diacetyl-[2-amino-phenol] (Meldola, Woolcott, Wray, *Soc.* **69**, 1323). Bei Einw. von Oxalsäuredimethylester erhält man das 2-Amino-phenol-Salz der N-[2-Oxy-phenyl]-oxamidsäure (Suida, *J. pr.* [2] **83**, 241). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-phenol und seinem Hydrochlorid im Kohlendioxyd-Strom auf 200—240° entsteht Phenoxazin (Ke., Neil, *B.* **47**, 3108). Analog entsteht aus 2-Amino-phenol und dem Hydrochlorid des 1-Amino-naphthols-(2) 3.4-Benzo-phenoxazin (Go., L.-S.). Beim Erhitzen von 2-Amino-phenol mit 2-Chlor-pyridin auf 205° im geschlossenen Rohr erhält man 2-[2-Oxy-anilino]-pyridin(?) (Syst.No. 3393) und geringe Mengen [2-Oxy-phenyl]-dipyridyl-(2.2')-amin (Steinhäuser, Diepolder, *J. pr.* [2] **93**, 395; Die., Deuerlein, *J. pr.* [2] **106**, 41, 50). — Über das biochemische Verhalten des 2-Amino-phenols vgl. E. Rohde in A. Heffter, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1066; Heubner, *Ar. Pth.* **72**, 243; Harold, Nierenstein, Roaf, *C.* **1911** I, 580.

$2C_6H_7ON + ZnCl_2$. Schwach rotviolette Nadeln. F: 184° (Zers.). Wird durch Wasser zersetzt (Koppitz, *J. pr.* [2] **88**, 746). — $2C_6H_7ON + ZnBr_2$. Braune Nadeln. F: 170° (Zers.); wird durch Wasser zersetzt (Ko.). — Formiat. Silberglänzende Blättchen. F: 119—120° (Suida, *J. pr.* [2] **83**, 239). — Benzoat $C_6H_7ON + C_7H_6O_2$. Gelbbraune bis braunrote Prismen. Zerfällt bei 100° in die Komponenten (S., *J. pr.* [2] **83**, 236). — Salz der Phenylessigsäure $C_6H_7ON + C_8H_8O_2$. Blättchen. Sintert bei 120°; F: 130—131° (S., *J. pr.* [2] **83**, 237). — Neutrales Oxalat $2C_6H_7ON + C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. Zersetzt sich bei 167,5° (Meldinger, *J. pr.* [2] **86**, 345, 352). — Neutrales Succinat $2C_6H_7ON + C_4H_6O_4$. Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 144°. Wird beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol zerlegt (M.). — Neutrales Phthalat $2C_6H_7ON + C_8H_6O_4$. Krystalle. F: 147,5° (M.). — Neutrales Tartrat $2C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 211° (M.). Gibt bei 180° langsam 4 Mol Wasser ab.

Funktionelle Derivate des 2-Amino-phenols.

1. Derivate des 2-Amino-phenols, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

2-Amino-phenol-methyläther, 2-Amino-anisol, o-Anisidin $C_7H_9ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 358)*. D_4^{20}: 1,064 (Thole, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,02211 g/cm sec (Th.). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: Th. Ultraviolettes Absorptionsspektrum von o-Anisidin im Dampfzustand und in Lösung: Purvis, *Soc.* **107**, 663.

Fluorescenzspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52. — o-Anisidin liefert bei der Bromierung in Eisessig 3.5-Dibrom-2-amino-anisol (FUCHS, *M.* **36**, 130). Gibt beim Erwärmen mit Jod in Gegenwart von Äther, Calciumcarbonat und Wasser 6-Jod-2-amino-anisol (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 935). Geschwindigkeit der Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337; *Bl.* [4] **27**, 22. Beim Kochen von o-Anisidin mit o-Brom-anisol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol erhält man Bis-[2-methoxy-phenyl]-amin und eine Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (s. u.) (WIELAND, CHUDOSHILOW, Ж. **46**, 195; *C.* **1914** I, 2164). Einw. von Formaldehyd auf o-Anisidin in saurer Lösung: NASTJUKOW, KRONEBERG, D. R. P. 308839; *C.* **1918** II, 999; *Frdl.* **13**, 245; K., Ж **48**, 308; *C.* **1924** I, 2422. o-Anisidin liefert mit 2-Chlor-pyridin bei 210—215° das Hydrochlorid einer Verbindung $C_{12}H_{12}ON_2$ (s. bei 2-Chlor-pyridin, Syst. No. 3051), bei Gegenwart von Bariumoxyd 2-[2-Methoxy-anilino]-pyridin (Syst. No. 3393) (STEINHÄUSER, DIEPOLDER, *J. pr.* [2] **93**, 396; DIE., DEUERLEIN, *J. pr.* [2] **106**, 49). — $C_7H_9ON + HBr + AuBr_3$. Rotbraune Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 392). — $2C_7H_9ON + 2HBr + OsBr_4$. Schwarze Krystalle (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 329). — $2C_7H_9ON + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen. Monoklin (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 421). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_9ON + C_6H_3O_6N_3$. Braunrote Tafeln (aus Alkohol). F: 98° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 785). — Salz der p-Toluolsulfinsäure $C_7H_9ON + C_7H_8O_2S$. Krystalle. F: 112° (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 434). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser. — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_7H_9ON + C_7H_8O_3S$. Krystalle. F: 150° (HEI., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ [o.o′-Azoanisol oder 1.5-Dimethoxy-9.10-dihydrophenazin?]. *B.* Bei langem Kochen von o-Anisidin mit o-Brom-anisol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol, neben Bis-[2-methoxy-phenyl]-amin (WIELAND, CHUDOSHILOW, Ж. **46**, 195; *C.* **1914** I, 2164). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Ist sublimierbar. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Amino-phenol-äthyläther, 2-Amino-phenetol, o-Phenetidin $C_8H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 359)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 664. — Geschwindigkeit der Verseifung durch siedende 5n-Salzsäure: FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 25. Geschwindigkeit der Reaktion mit wasserhaltiger Milchsäure bei 100°: ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 6. — $C_8H_{11}ON + HBr + AuBr_3$. Dunkelrote Blättchen (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 393). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene Blättchen. Rhombisch (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 191). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PdCl_2$. Bräunlich graue Blättchen. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 144). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + OsBr_4$. Dunkelbronzefarbene Nädelchen (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 330). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + PtBr_4$. Rote, mikroskopische Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 421).

2-Amino-phenol-[β-brom-äthyläther] $C_8H_{10}ONBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von 2-Acetamino-phenol-[β-brom-äthyläther] mit wäßrig-alkoholischer Bromwasserstoffsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 447). — Blättchen (aus Ligroin). F: 36—37° (korr.). — $C_8H_{10}ONBr + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 193—198° (Zers.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine lila Färbung.

2-Amino-phenol-phenyläther, 2-Amino-diphenyläther $C_{12}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$ *(S. 359)*. Zur Darstellung durch Reduktion von 2-Nitro-diphenyläther vgl. JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1540. — Zersetzt sich bei 43—45°. — Wird beim Aufbewahren dunkel. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: J., C. — Hydrochlorid. Schuppen. F: 154° (Zers.).

2-Amino-phenol-[2-chlor-phenyläther], 2′-Chlor-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 2′-Chlor-2-nitro-diphenyläther (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Gelbliches Öl. Kp_{24}: 197°. — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat bei 90—100° eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Sulfonsäure. — Hydrochlorid. Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt.

2-Amino-phenol-[4-chlor-phenyläther], 4′-Chlor-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 4′-Chlor-2-nitro-diphenyläther (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Gelbliches Öl. Kp_{26}: 208°. — Liefert mit Schwefelsäuremonohydrat bei 90—100° eine in Wasser schwer lösliche Sulfonsäure.

2-Amino-phenol-o-tolyläther, 2′-Amino-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 360)*. Hellgelbes Öl. Kp_{22}: 196° (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* **1910** I, 1566, 1819; *Frdl.* **10**, 813, 818). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

2-Amino-phenol-m-tolyläther, 2'-Amino-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 2'-Nitro-3-methyl-diphenyläther (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* 1910 I, 1566, 1819; *Frdl.* 10, 813, 818). — F: 30°. Kp_{34}: 204°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

2-Amino-phenol-p-tolyläther, 2'-Amino-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 360).* Hellgelbes Öl. Kp_{20}: 193°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* 1910 I, 1566, 1819; *Frdl.* 10, 813, 818).

2-Amino-phenol-[x-brom-4-methyl-phenyläther], x-Brom-2'-amino-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}ONBr = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH_3$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 120.

2 - Amino - phenol - [β.γ - dioxy - propyläther], Glycerin-α-[2-amino-phenyläther] $C_9H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Glycerin-α-[2-nitro-phenyläther] mit Zinn und Salzsäure (BRENANS, *Bl.* [4] 13, 527). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{13}O_3N+HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 170° Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

Kohlensäure-isoamylester-[2-amino-phenylester] $C_{12}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Man reduziert Kohlensäure-isoamylester-[2-nitro-phenylester] mit Zinn und Salzsäure, gießt die Reaktionslösung unter starker Kühlung in 50%ige Kalilauge und extrahiert schnell mit Äther; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die getrocknete ätherische Lösung erhält man das Hydrochlorid (RANSOM, NELSON, *Am. Soc.* 36, 391). — Hydrochlorid. F: 134°. Geht in wäßr. Lösung in [2-Oxy-phenyl]-carbamidsäureisoamylester (S. 116) über.

2-Amino-phenoxyessigsäure $C_8H_9O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 361).* *B.* Das Lactam (Syst. No. 4278) entsteht bei der Reduktion von 2-Nitro-phenoxyessigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2190), ihrem Amid (J., H., *Am. Soc.* 39, 2421) oder von [2-Nitro-phenoxy-acetyl]-harnstoff (J., H., *Am. Soc.* 39, 2435) mit Ferrosulfat und Ammoniak.

γ-[2-Amino-phenoxy]-buttersäure $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von γ-[2-Acetamino-phenoxy]-buttersäurenitril (S. 114) mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2222). — Mikroskopische Platten (aus Benzol + Petroläther). F: 54—57°. Schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff in der Kälte, leichter in Wasser und Toluol, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Die diazotierte Lösung gibt mit R-Salz einen tiefroten Farbstoff. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid allmählich eine lila Färbung. — $C_{10}H_{13}O_3N+HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 180—182°. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid langsam eine purpurrote Färbung.

Methylester $C_{11}H_{15}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit Methanol und Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2223). — Platten (aus Ligroin). F: 45—45,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

p - Toluolsulfonsäure - [2 - amino - phenylester] $C_{13}H_{13}O_3NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 361).* Gibt beim Kochen mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat p-Toluolsulfonsäure-[2-pikrylamino-phenylester] (MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 296 Anm.).

2. Derivate des 2-Amino-phenols, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate des 2-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen und Oxy-oxo-Verbindungen.

2-Dimethylamino-phenol-methyläther, Dimethyl-o-anisidin $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 363).* *B.* Bei der trocknen Destillation von Trimethyl-[2-methoxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd (GRIESS, *B.* 13, 650; v. BRAUN, *B.* 49, 1105). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 4-Nitro-2-dimethylamino-anisol (AGFA, D. R. P. 234307; *C.* 1911 I, 1617; *Frdl.* 10, 951). Die bei ca. 170° schmelzende Verbindung, die von GRIMAUX, LEFÈVRE (*Bl.* [3] 6, 415) aus Dimethyl-o-anisidin und rauchender Salpetersäure unter starker Kühlung erhalten wurde, hat sich als 3.5-Dinitro-2-methylamino-anisol erwiesen (REVERDIN, *J. pr.* [2] 81, 181 Anm. 3; *Bl.* [4] 7, 134 Anm. 2; R., MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 794; *Bl.* [4] 13, 988). Beim Behandeln von Dimethyl-o-anisidin mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man 4-Dimethylamino-3-methoxy-benzylalkohol (v. BR.).

2-Dimethylamino-phenol-äthyläther, Dimethyl-o-phenetidin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Phenetidin und Dimethylsulfat bei 150° (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **88**, 200; *Bl.* [4] **11**, 486). — Öl. Kp: 218—220°. Riecht eigentümlich. — Färbt sich am Licht rosa. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-phenetol.

Trimethyl-[2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 363)*. Beim Auflösen des Nitrats in rauchender Salpetersäure erhält man die Anhydroverbindung des Trimethyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyds (S. 124) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 926).

Trimethyl-[2-methoxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 364)*. *B.* Das Jodid entsteht aus o-Anisidin, 3 Mol Methyljodid und etwas mehr als 2 Mol Natronlauge auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **49**, 1105). — $C_{10}H_{16}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 242° unter Verflüchtigung.

2-Pikrylamino-phenol, 2'.4'.6'-Trinitro-2-oxy-diphenylamin $C_{12}H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 365)*. *B.* Beim Erwärmen von N-Acetyl-2'.4'.6'-trinitro-2-oxy-diphenylamin mit Eisessig und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 297 Anm.). — Orangerote Nädelchen (aus Eisessig). F: 173° (Zers.).

p-Toluolsulfonsäure-[2-pikrylamino-phenylester], 2'.4'.6'-Trinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-diphenylamin $C_{19}H_{14}O_9N_4S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[2-amino-phenylester] mit 2.4.6-Trinitro-anisol in Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 296 Anm.). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.4-Dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198).

4.6-Dinitro-2'-oxy-2-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-3.5-dinitro-toluol mit 2-Amino-phenol und Natriumacetat in Alkohol (ULLMANN, SANÉ, *B.* **44**, 3736). — Rotbraune Tafeln (aus Methanol). F: 177° (korr.). Leicht löslich in Toluol und Eisessig in der Wärme. — Gibt bei kurzem Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Nitro-4-methyl-phenoxazin.

2-[2.4.6-Trinitro-benzylamino]-phenol-methyläther, [2.4.6-Trinitro-benzyl]-o-anisidin $C_{14}H_{12}O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und 2 Mol o-Anisidin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3058). — Rotgelbe Nadeln. F: 183°.

[4.6-Dinitro-2.3-dimethyl-phenyl]-o-anisidin, 4.6-Dinitro-3-o-anisidino-o-xylol, 4.6-Dinitro-2'-methoxy-2.3-dimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und o-Anisidin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 988). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

[2.6-Dinitro-3.4-dimethyl-phenyl]-o-anisidin, 3.5-Dinitro-4-o-anisidino-o-xylol, 2.6-Dinitro-2'-methoxy-3.4-dimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und o-Anisidin in Alkohol (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 986). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139° (C., P.). Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1307.

2-α-Naphthylamino-phenol-methyläther, α-Naphthyl-o-anisidin, [2-Methoxy-phenyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von o-Anisidin mit α-Naphthylamin und wenig Jod auf 240—250° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 21; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**; 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99,5°. Kp_{11}: 226—228°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (KNOE.).

Bis-[2-methoxy-phenyl]-amin $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Anisidin mit o-Brom-anisol, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol (WIELAND, CHUDOSHILOW, Ж. **46**, 195; *C.* **1914** I, 2164). — Siedet unter 25 mm Druck oberhalb 200°. — Hydrochlorid. F: 125—126°.

[2-Methoxy-anilino]-methansulfonsäure, Methyl-o-anisidin-ω-sulfonsäure, Verbindung aus o-Anisidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_8H_{11}O_4NS = HO_3S \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 368)*[1]. Liefert mit schwach saurer 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung einen Farbstoff der Triphenylmethanreihe (Höchster Farbw., D. R. P. 301876; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 336).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

[2-Äthoxy-anilino]-methansulfonsäure, Methyl-o-phenetidin-ω-sulfonsäure Verbindung aus o-Phenetidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_9H_{13}O_4NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$[1]). Liefert mit schwach saurer 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung einen Farbstoff der Triphenylmethanreihe (Höchster Farbw., D. R. P. 301876; *C.* 1918 I, 150; *Frdl.* 13, 336).

2-Benzalamino-phenol $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 368)*. Zerfällt in alkal. Lösung in o-Amino-phenol und Benzaldehyd (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* 18, 751).

2-[2-Nitro-benzalamino]-phenol $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 368)*. F: 107,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1920). Verhalten bei Temperaturänderungen: S., CL. Lagert sich beim Belichten in Benzol-Lösung zu 2-[2-Nitroso-benzamino]-phenol um.

2-[2-Nitro-benzalamino]-phenol-methyläther, [2-Nitro-benzal]-o-anisidin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelb. F: 64,5—65° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1921). Farbänderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

4-[2-Oxy-phenylimino]-pentanon-(2), Acetylaceton-mono-[2-oxy-anil] $C_{11}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Amino-phenol und Acetylaceton (SUIDA, *J. pr.* [2] 83, 241). — Graue Nadeln (aus Wasser). F: 186—187°.

Glutacondialdehyd-bis-[2-methoxy-anil] bezw. **1-[2-Methoxy-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2-methoxy-anil]** $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 369)*. *B.* Die freie Base erhält man beim Behandeln des Hydrobromids in Aceton-Lösung mit Natronlauge (ISMAILSKI, Ж. 50, 200; *C.* 1923 III, 1357). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). — Hydrobromid. F: 144—146°. — $C_{19}H_{20}O_2N_2 + H_2SO_4 + C_2H_5\cdot OH$. Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 114,5°.

Glutacondialdehyd-bis-[2-äthoxy-anil] bezw. **1-[2-Äthoxy-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[2-äthoxy-anil]** $C_{21}H_{24}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. — Hydrobromid $C_{21}H_{24}O_2N_2 + HBr + H_2O$. *B.* Aus Pyridin, o-Phenetidin und Bromcyan (ISMAILSKI, Ж. 50, 204; *C.* 1923 III, 1357). Violettrote Blättchen.

3-[2-Methoxy-phenylimino]-d-campher, [d-Campher]-chinon-[2-methoxy-anil]-(3) $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon und o-Anisidin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumsulfat auf dem Wasserbad (SINGH, MAZUMDER, *Soc.* 115, 575). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. Sehr leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: +228,9° (in Chloroform; c = 0,3).

ms-[(2-Äthoxy-phenylimino)-methyl]-acetylaceton bezw. **ms-[o-Phenetidino-methylen]-acetylaceton** $C_{14}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot CO)_2CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $(CH_3\cdot CO)_2C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 369)*. Reaktion mit Hydrazin: DAINS, HARGER, *Am. Soc.* 40, 568.

2-Salicylalamino-phenol-methyläther, Salicylal-o-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und Salicylaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* 101, 1955). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Farbänderung beim Belichten: S., SH., CL.

2-Anisalamino-phenol $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 369)*. Braungelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 89° (SENIER, FORSTER, *Soc.* 107, 1171). Fluoresciert in Lösung. Farbänderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-[4-Oxy-benzalamino]-phenol-methyläther, [4-Oxy-benzal]-o-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und 4-Oxy-benzaldehyd (SENIER, FORSTER, *Soc.* 105, 2469). — Cremefarbene Prismen (aus Xylol). F: 183—183,5° (korr.). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-oxy-anil] $C_{17}H_{13}O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und o-Amino-phenol in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 99,

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

2082). — Braune Krystalle. F: 248—250° (korr.; Zers.). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[2-methoxy-anil] $C_{18}H_{15}O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und o-Anisidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2083). — Gelbliche Krystalle. F: 178,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

2-[2-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-phenol-methyläther, [2-Oxy-3-methoxy-benzal]-o-anisidin $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1958). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 88—89° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

b) N-Derivate des 2-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Mono- und Polycarbonsäuren.

2-Formamino-phenol $C_7H_7O_2N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 370)*. Liefert beim Erhitzen mit 1—2 Mol asymm. m-Toluylendiamin und Schwefel braune Schwefelfarbstoffe (AGFA, D. R. P. 229154; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 294).

2-Formamino-phenol-methyläther, Ameisensäure-o-anisidid, Form-o-anisidid $C_8H_9O_2N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 370)*. Geschwindigkeit der Bildung aus o-Anisidin und Ameisensäure in wäßr. Pyridin bei 100° und Gleichgewicht der Reaktion $C_7H_9ON + HCO_2H \rightleftharpoons C_8H_9O_2N + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 370)*. Liefert mit Malonsäurediäthylester auf dem Wasserbad o-Phenetidinomethylenmalonsäurediäthylester (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1517), bei 130° o-Phenetidinomethylenmalonsäure-äthylester-o-phenetidid (D., BROWN, *Am. Soc.* **31**, 1149).

2-Acetamino-phenol $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 370)*. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge erhielten TINGLE, WILLIAMS (*Am.* **37**, 58) O.N-Dibenzoyl-[2-amino-phenol]; BELL (*Soc.* **1931**, 2962) erhielt [2-Acetamino-phenyl]-benzoat. 2-Acetamino-phenol liefert beim Erhitzen mit 1 bezw. 2 Mol asymm. m-Toluylendiamin und Schwefel bis auf 250° braune Schwefelfarbstoffe (AGFA, D. R. P. 221493; *C.* **1910** I, 1855; *Frdl.* **10**, 293).

2-Chloracetamino-phenol $C_8H_8O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 371)*. *B.* Man behandelt 2-Amino-phenol in Aceton-Lösung mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 458). — Blättchen. F: 136° (ASCHAN, *B.* **20**, 1524), 138—140° (J., H., R.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Acetamino-phenol-methyläther, Essigsäure-o-anisidid, Acet-o-anisidid $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 371)*. Liefert bei der Chlorierung in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid + wenig Salzsäure 5-Chlor-2-acetamino-phenol-methyläther (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1189); Geschwindigkeit der Chlorierung bei 16°: O., K., *Soc.* **99**, 1374.

2-Chloracetamino-phenol-methyläther, Chloressigsäure-o-anisidid, Chloracet-o-anisidid $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 134; BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 260) oder in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (H., J., *Am. Soc.* **41**, 1451). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 48,5—49° (korr.) (H., J.), 51° (B., F.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (J., H.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaßrosa Färbung (J., H.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Acetamino-phenol-äthyläther, Essigsäure-o-phenetidid, Acet-o-phenetidid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 371)*. Liefert bei der Chlorierung in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid + wenig Salzsäure 5-Chlor-2-acetamino-phenol-äthyläther (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190); Geschwindigkeit der Chlorierung bei 16°: O., K., *Soc.* **99**, 1374.

2-Acetamino-phenol-[β-brom-äthyläther] $C_{10}H_{12}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 2-Acetamino-phenol und Äthylenbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 446). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90° bis 90,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Chloracetamino-phenol-äthyläther, Chloressigsäure-o-phenetidid, Chloracet-o-phenetidid $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Phenetidin und Chloracetylchlorid in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS,

Am. Soc. **41**, 1452). — Krystalle (aus 85%igem Alkohol). F: 65,5—67° (korr.). In Alkohol und Ligroin schwerer löslich als in anderen organischen Lösungsmitteln.

2-Acetamino-phenol-[γ-brom-propyläther] $C_{11}H_{14}O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetamino-phenol mit überschüssigem Trimethylenbromid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2221). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 62—62,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin.

Trimethylenglykol-bis-[2-acetamino-phenyläther] $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 2-Acetamino-phenol-[γ-brom-propyläther] beim Kochen von 2-Acetamino-phenol mit Trimethylenbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2221). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193,5—194,5° (korr.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform in der Wärme, schwer in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte.

[2-Chloracetamino-phenyl]-acetat, O-Acetyl-N-chloracetyl-[2-amino-phenol] $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 2-Chloracetamino-phenol mit Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 458). — Krystalle (aus Benzol). F: 113,5—114,5°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, schwer in Äther.

[2-Acetamino-phenyl]-benzoat, N-Acetyl-O-benzoyl-[2-amino-phenol] $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Acetamino-phenol und Benzoylchlorid in Pyridin oder Natronlauge (BELL, *Soc.* **1931**, 2963, 2966; vgl. RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2079). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 135—140° (R.; B.). — Liefert bei der Hydrolyse mit verd. Natronlauge 2-Benzamino-phenol (B.; R.).

[2-Chloracetamino-phenyl]-benzoat, N-Chloracetyl-O-benzoyl-[2-amino-phenol] $C_{15}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chloracetamino-phenol und Benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 131). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107,5—108,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

[2-Chloracetamino-phenyl]-[4-nitro-benzoat], N-Chloracetyl-O-[4-nitro-benzoyl]-[2-amino-phenol] $C_{15}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Chloracetamino-phenol und 4-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin + Chloroform (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 132). — Nadeln (aus Toluol). F: 163,5—164° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Acetamino-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetamino-phenol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2190). — Krystalle (aus Xylol); F: 153,4° (korr.). Blaßrosa Spieße mit 1 H_2O (aus Wasser), die bei plötzlichem Erwärmen auf Temperaturen oberhalb 100° unter Gasentwicklung schmelzen. Sehr wenig löslich in Xylol, schwer löslich in Eisessig; die wasserhaltigen Krystalle lösen sich leicht in Eisessig. — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht das Lactam der 2-Amino-phenoxyessigsäure (Syst. No. 4278).

2-Chloracetamino-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der 2-Amino-phenoxyessigsäure mit Chloressigsäurechlorid in verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2422). — Krystalle mit 2 H_2O (aus 50%iger Essigsäure). Schmilzt bei schnellem Erhitzen auf ca. 100° teilweise unter Aufschäumen. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 144,5—145,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, schwerer in Chloroform, sehr schwer in Benzol.

2-Chloracetamino-phenoxyessigsäurechlorid $C_{10}H_9O_3NCl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot COCl$. *B.* Beim Behandeln von 2-Chloracetamino-phenoxyessigsäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2422). — Platten (aus Ligroin). F: 52—59°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

2-Chloracetamino-phenoxyessigsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln des Chlorids (s. o.) in Chloroform-Lösung mit konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2422). — Nadeln (aus Wasser). F: 158° bis 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Aceton und heißem Chloroform, leicht löslich in heißem Wasser.

γ-[2-Acetamino-phenoxy]-buttersäurenitril $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetamino-phenol-[γ-brom-propyläther] mit Kaliumcyanid in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2222). — Gelbliche Platten (aus Toluol). F: 89—90° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Toluol und Alkohol in der Kälte.

2-Acetamino-phenylschwefelsäure $C_8H_9O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Über das Auftreten im Harn von Menschen nach intravenöser Injektion von Salvarsan vgl. SIEBURG, *H.* **97**, 88.

2-[Pikryl-acetyl-amino]-phenol, N-Acetyl-2'.4'.6'-trinitro-2-oxy-diphenylamin $C_{14}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Schütteln von 2-Acetamino-phenol mit Pikrylchlorid in alkoh. Kalilauge (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 297 Anm.). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. — Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure 2-Pikrylamino-phenol. Liefert mit alkoh. Ammoniak 2.4-Dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198).

[2 - Diacetylamino - phenyl] - acetat, O.N.N - Triacetyl - [2 - amino - phenol] $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2500). — Rhombische Nadeln (aus Petroläther). F: 78—79°. — Spaltet beim Erhitzen mit Wasser leicht eine Acetylgruppe ab; bei längerem Kochen mit Wasser erhält man 2-Acetamino-phenol.

2-[α-Jod-propionylamino]-phenol-methyläther, α-Jod-propionsäure-o-anisidid $C_{10}H_{12}O_2NI = CH_3 \cdot CHI \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und α-Jod-propionyl-chlorid in Äther (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 135). — Nadeln (aus Äther). F.: 95—96,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2-[β-Jod-propionylamino]-phenol-methyläther, β-Jod-propionsäure-o-anisidid $C_{10}H_{12}O_2NI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisidin und β-Jod-propionyl-chlorid in Äther (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 136). — Platten (aus Benzol). F: 89—91° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Benzamino-phenol $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 372)*. *B.* Bei der Hydrolyse von [2-Acetamino-phenyl]-benzoat mit verd. Natronlauge (BELL, *Soc.* **1931**, 2966; RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2079). — Liefert in alkal. Lösung mit Chlorameisensäureäthyl-ester [2-Benzoyloxy-phenyl]-urethan (RANSOM, *B.* **31**, 1062; *Am.* **23**, 17); reagiert analog mit Chlorameisensäureisoamylester (RAN., NELSON, *Am. Soc.* **36**, 392).

2-[2-Nitroso-benzamino]-phenol $C_{13}H_{10}O_3N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Belichten von 2-[2-Nitro-benzalamino]-phenol in Benzol-Lösung (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1921). — Schmilzt nicht unterhalb 200°.

[2-Benzamino-phenyl]-acetat, O-Acetyl-N-benzoyl-[2-amino-phenol] $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-phenol mit Acet-anhydrid und Natriumacetat (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2080; vgl. BELL, *Soc.* **1931**, 2963, 2966). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Eisessig). F: 134—140° (je nach der Schnelligkeit des Erhitzens) (R.; B.). — Gibt mit verd. Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur 2-Benz-amino-phenol.

Oxalsäure - mono - [2 - oxy - anilid], N-[2-Oxy-phenyl]-oxamidsäure $C_8H_7O_4N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. — 2-Amino-phenol-Salz $C_8H_7O_4N + C_6H_7ON$. *B.* Aus 2-Amino-phenol und Oxalsäuredimethylester in siedendem Wasser (SUIDA, *J. pr.* [2] **83**, 240). Krystalle. Spaltet bei 100—105° Wasser ab unter Bildung von N.N'-Bis-[2-oxy-phenyl]-oxamid.

Oxalsäure-bis-[2-oxy-anilid], N.N'-Bis-[2-oxy-phenyl]-oxamid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 374)*. *B.* Man erhitzt das 2-Amino-phenol-Salz der N-[2-Oxy-phenyl]-oxamidsäure auf 100—105° (SUIDA, *J. pr.* [2] **83**, 240).

Maleinsäure - mono - [2 - methoxy - anilid], N-[2-Methoxy-phenyl]-maleinamid-säure $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Maleinsäureanhydrid und o-Anisidin in Aceton oder Benzol (PIUTTI, *G.* **40 I**, 554). — Amorphes gelbes Pulver. F: 144—145°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine weinrote Färbung.

Itaconsäure - mono - [2 - methoxy - anilid] $C_{12}H_{13}O_4N = CH_2:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ oder $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und o-Anisidin in Benzol oder Aceton (PIUTTI, *G.* **40 I**, 554). — Nädelchen. F: 128—129°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. — Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Citraconsäure-mono-[2-methoxy-anilid] $C_{12}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ oder $HO_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Citraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und o-Anisidin in Benzol oder Aceton (PIUTTI, *G.* **40 I**, 553). — Gelbe Nadeln. F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid allmählich eine rotviolette Färbung.

Phthalsäure - bis - [2 - oxy - anilid], NN' - Bis - [2 - oxy - phenyl] - phthalamid $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von o-Amino-phenol mit $^1/_2$ Mol Phthalsäure (MEDINGER, *J. pr.* [2] **86**, 355). — Krystalle. F: 227,5°.

Phthalsäure - mono - [2 - methoxy - anilid], N-[2-Methoxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und o-Anisidin in Aceton oder Benzol (PIUTTI, *G.* **40** I, 553). — Krystalle. F: 168—169°. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol. — Die wäßrig-alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, die nach einiger Zeit in Rotviolett übergeht.

c) N-Derivate des 2-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Kohlensäure.

[2-Oxy-phenyl]-carbamidsäureisoamylester $C_{12}H_{17}O_3N = C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Kohlensäure-isoamylester-[2-nitro-phenylester] mit Zinn und Salzsäure (RANSOM, NELSON, *Am. Soc.* **36**, 391). Aus o-Amino-phenol und Chlorameisensäureisoamylester in Äther (R., N.). Entsteht durch Einw. von Wasser auf Kohlensäure-isoamylester-[2-amino-phenylester]-hydrochlorid (S. 110) (R., N.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 68,5—69,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in verd. Alkalien.

N.N' - Bis - [2 - methoxy - phenyl] - N'' - cyan - guanidin, N.N' - Bis - [2 - methoxy - phenyl] - dicyandiamid $C_{16}H_{16}O_2N_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot CN$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:C(NH \cdot CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht das Hydrochlorid des [N.N'-Bis-(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoffs (s. u.) mit einer Lösung von Bleioxyd in alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **394**, 261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

N.N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-N''-thiocarbaminyl-guanidin, [N.N'-Bis-(2-methoxy - phenyl) - guanyl] - thioharnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C:N \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Neben der nachfolgenden Verbindung beim Kochen des Hydrochlorids des [2-Methoxy-phenyl]-thiurets (Syst. No. 4445; s. nebenstehende Formel) mit o-Anisidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 261). — $C_{16}H_{18}O_2N_4S + HCl$. Krystallpulver. F: 205°. Gibt beim Kochen mit einer Lösung von Bleioxyd in alkoh. Natronlauge N.N'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-dicyandiamid (s. o.).

$$HN:\overset{S\text{———}S}{\underset{|}{C}}\diagdown_{NH}\diagup\overset{|}{C}:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$$

N - [2 - Methoxy - phenyl] - N' - [(2 - methoxy - phenyl) - guanyl] - thioharnstoff $C_{16}H_{18}O_2N_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen (*S. 376*). *B.* Neben der vorangehenden Verbindung beim Kochen des Hydrochlorids des [2-Methoxy-phenyl]-thiurets (Syst. No. 4445) mit o-Anisidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 260). — Liefert beim Kochen mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge N-[2-Methoxy-phenyl]-S-benzyl-N'-[(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-isothioharnstoff (S. 117).

Dithioallophansäure - o - anisidid, ω - [2 - Methoxy - phenyl] - dithiobiuret $C_9H_{11}ON_3S_2 = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus o-Anisidin und Xanthanwasserstoff $\begin{matrix} SC \cdot S \cdot S \\ | \quad\quad | \\ HN—C:NH \end{matrix}$ (Syst. No. 4445) auf dem Wasserbad (FROMM, *A.* **394**, 260). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 153°. — Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure das Hydrochlorid des [2-Methoxy-phenyl]-thiurets (Syst. No. 4445).

[2-Benzoyloxy-phenyl]-carbamidsäure-isoamylester $C_{19}H_{21}O_4N = C_5H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von [2-Oxy-phenyl]-carbamidsäureisoamylester mit Benzoylchlorid und Kalilauge (RANSOM, NELSON, *Am. Soc.* **36**, 392). Aus 2-Benzamino-phenol und Chlorameisensäureisoamylester in alkal. Lösung (R., N.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge erhält man [2-Oxy-phenyl]-carbamidsäureisoamylester und Benzoesäure.

[2-Benzoyloxy-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-harnstoff und Benzoylchlorid in Pyridin unter starker Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1446). — Spieße (aus Alkohol). F: 178—179° (korr.). Löslich in Aceton, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol.

N-[2-Benzoyloxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [2-Benzoyloxy-phenyl]-harnstoff mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1446). — Haarfeine Krystalle (aus Eisessig). F: 219° (Zers.) (im auf 215° vorgewärmten Bad). Ist triboelektrisch. Löslich in Aceton und Essigester, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

[2-Cinnamoyloxy-phenyl]-carbamidsäureäthylester, [2-Cinnamoyloxy-phenyl]-urethan $C_{18}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-urethan und Zimtsäurechlorid in Aceton + 40%iger Kalilauge unter Kühlung (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 224107; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 1108). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101—102°.

[2-Amino-phenol]-N-carbonsäureäthylester-O-carbonsäureisoamylester $C_{15}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-urethan und Chlorameisensäureisoamylester oder aus [2-Oxy-phenyl]-carbamidsäureisoamylester und Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (Ransom, Nelson, *Am. Soc.* **36**, 392). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65—66°. Siedet unter 15 mm Druck zwischen 185 und 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Liefert bei der Verseifung [2-Oxy-phenyl]-urethan und eine bei 133—134° schmelzende Verbindung [1]).

N-[2-Methoxy-phenyl]-S-benzyl-N'-[(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-isothioharnstoff $C_{23}H_{24}O_2N_4S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von N-[2-Methoxy-phenyl]-N'-[(2-methoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff mit Benzylchlorid in alkoh. Natronlauge (Fromm, *A.* **394**, 261). — F: 116°.

d) N-Derivate des 2-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, sowie mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen und anorganischen Säuren.

Rhodanessigsäure-o-anisidid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = NC \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumrhodanid auf Chloressigsäure-o-anisidid in Alkohol (Beckurts, Frerichs, *Ar.* **253**, 260). — Säulen (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Imino-3-[2-methoxy-phenyl]-thiazolidon-(4).

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[2-oxy-anilid] $C_{17}H_{13}O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 2-Amino-phenol in Toluol oder Xylol in Gegenwart von Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Krystallpulver (aus Solventnaphtha). F: 214—215° (Zers.). In der Hitze löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in heißer verdünnter Sodalösung. Die Lösung in Natronlauge ist gelb.

3-Oxy-naphthoesäure-(2)-o-anisidid $C_{18}H_{15}O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und o-Anisidin in Toluol oder Xylol in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 293897; *C.* **1916** II, 617; *Frdl.* **12**, 912). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. In der Hitze löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

Oximinoessigsäure-o-anisidid, Isonitrosoacet-o-anisidid $C_9H_{10}O_3N_2 = HO \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von o-Anisidin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (Sandmeyer, *Helv.* **2**, 239; Geigy A.-G., D. R. P. 313725; *C.* **1919** IV, 665; *Frdl.* **13**, 449). — F: 140°.

Acetessigsäure-o-anisidid $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigester und o-Anisidin in siedender Solventnaphtha (Bayer & Co., D. R. P. 256621; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 159). — Krystallpulver. F: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Überführung in einen gelben Farbstoff durch Kuppeln mit diazotierter Dehydrothio-p-toluidin-disulfonsäure (Syst. No. 4390): B. & Co., D. R. P. 293333; *C.* **1916** II, 360; *Frdl.* **12**, 337.

Acetessigsäure-o-phenetidid $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und o-Phenetidin bei 120—130° (Dains, Harger, *Am. Soc.* **40**, 564). — Nadeln (aus Gasolin). F: 92°.

Acetessigsäure-[2-phenoxy-anilid] $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetessigester und 2-Amino-diphenyläther in siedender Solventnaphtha (Bayer & Co., D. R. P. 256621; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 159). — F: 61°.

---

[1]) Diese (von R., N. als 2-Oxy-phenylisocyanat aufgefaßte) Verbindung ist vermutlich Benzoxazolon (Syst. No. 4278) (Lindemann, Schultheis, *A.* **451**, 243 Anm. 2).

α-[2-Äthoxy-phenyliminomethyl]-acetessigsäureäthylester bezw. **α-o-Phenetidinomethylen-acetessigsäureäthylester** $C_{15}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CO \cdot CH_3):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Acetessigester mit N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin auf dem Wasserbad (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 565). — Krystalle. F: 111°. — Gibt beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester.

α-Phenyliminomethyl-acetessigsäure-o-phenetidid bezw. **α-Anilinomethylen-acetessigsäure-o-phenetidid** $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Acetessigsäure-o-phenetidid mit N.N'-Diphenyl-formamidin (DAINS, HARGER, *Am. Soc.* **40**, 564). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. — Gibt beim Behandeln mit Hydrazinhydrat 3-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-phenetidid.

α-[2-Äthoxy-phenyliminomethyl]-benzoylessigsäure-o-phenetidid bezw. **α-o-Phenetidinomethylen-benzoylessigsäure-o-phenetidid** $C_{26}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(CO \cdot C_6H_5):CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin mit Benzoylessigsäureäthylester auf dem Wasserbad (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1516). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf 120° entsteht 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-o-phenetidid.

2-Äthoxy-phenyliminomethylmalonsäure-diäthylester bezw. **o-Phenetidinomethylenmalonsäure-diäthylester** $C_{16}H_{21}O_5N = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-formamidin mit Malonsäurediäthylester auf dem Wasserbad (DAINS, O'BRIEN, JOHNSON, *Am. Soc.* **38**, 1517). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°.

2.5-Bis-[2-methoxy-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Di-o-anisidino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{26}H_{30}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:)_2C_6H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ bezw. $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester mit o-Anisidin in Alkohol + Eisessig unter Luftausschluß (LIEBERMANN, *A.* **404**, 298; vgl. a. KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268). — Prismen (aus Amylalkohol). F: 159°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol. — Liefert mit Jod in Alkohol 2.5-Di-o-anisidino-terephthalsäurediäthylester.

2-Methoxy-4'-amino-diphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (*S. 381*). Verwendung zum Färben von Pelzen, Haaren, Federn: Höchster Farbw., D. R. P. 254763; *C.* **1913** I, 342; *Frdl.* **11**, 743.

N-Nitroso-2.2'-dimethoxy-diphenylamin, Bis-[2-methoxy-phenyl]-nitrosamin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.2'-Dimethoxy-diphenylamin-hydrochlorid mit Natriumnitrit in wäßrig-alkoholischer Lösung (WIELAND, CHUDOSHILOW, Ж. **46**, 195; *C.* **1914** I, 2164). — Bräunliche Krystalle. F: 129,5—130°.

Substitutionsprodukte des 2-Amino-phenols.

a) Halogenderivate des 2-Amino-phenols.

4-Chlor-2-amino-phenol $C_6H_6ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ (*S. 383*). Liefert mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 6-Chlor-2.4-dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 298). Überführung in Azofarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 222957, 245280; *C.* **1910** II, 351; **1912** I, 1347; *Frdl.* **10**, 850, 851; BASF, D. R. P. 251842; *C.* **1912** II, 1416; *Frdl.* **11**, 403.

4-Chlor-2-amino-phenol-methyläther, 4-Chlor-2-amino-anisol $C_7H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ (*S. 383*). Überführung in gelbe Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 282957; *C.* **1915** I, 773; *Frdl.* **12**, 314.

4-Chlor-2-amino-phenol-phenyläther, 4-Chlor-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-diphenyläther (dargestellt aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und Phenol) (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 45°. Färbt sich an der Luft schwach rötlich. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung einer in Wasser schwer löslichen Sulfonsäure.

4-Chlor-2-amino-phenol-[2-chlor-phenyläther], 4.2'-Dichlor-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_9ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von 4.2'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther (dargestellt aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und 2-Chlor-phenol) (BAYER & Co.,

D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 323). — Dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 219°. — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat bei 100° eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Sulfonsäure. — Das Hydrochlorid löst sich in viel verd. Salzsäure in der Wärme.

4-Chlor-2-amino-phenol-[4-chlor-phenyläther], 4.4'-Dichlor-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_9ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dichlor-2-nitro-diphenyläther (dargestellt aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und 4-Chlor-phenol) (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 323). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Löst sich in Schwefelsäuremonohydrat bei 100° unverändert. — Gibt mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 100° eine in Wasser und verd. Alkali unlösliche Verbindung. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich. Wird durch Wasser zerlegt.

4-Chlor-2-amino-phenol-m-tolyläther, 4'-Chlor-2'-amino-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Chlor-2'-nitro-3-methyl-diphenyläther (dargestellt aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und m-Kresol) (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl* **9**, 322). — F: 43,5°. Kp_{17}: 210°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme eine Sulfonsäure, die in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich ist.

4-Chlor-2-amino-phenol-p-tolyläther, 4'-Chlor-2'-amino-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Chlor-2'-nitro-4-methyl-diphenyläther (dargestellt aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und p-Kresol) (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55,5°. Färbt sich an der Luft rötlich. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt mit Schwefelsäuremonohydrat bei 40—50° eine Sulfonsäure, die sich in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löst. — Hydrochlorid. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Wird durch Wasser zerlegt.

4-Chlor-2-amino-phenol-benzyläther $C_{13}H_{12}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 383).* Verwendung zur Darstellung eines schwarzen Azofarbstoffs: Höchster Farbw., D. R. P. 249490; *C.* **1912** II, 466; *Frdl.* **10**, 835.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-amino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_3NClS = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-nitro-phenylester] mit Zinnchlorür und Salzsäure (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 298 Anm.). Aus 4-Chlor-2-amino-phenol und p-Toluolsulfochlorid in Gegenwart von Alkalihydroxyd bei 60° (M., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. — Liefert mit 2.4.6-Trinitro-anisol die nachfolgende Verbindung.

p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-pikrylamino-phenylester], 5-Chlor-2'.4'.6'-trinitro-2-p-toluolsulfonyloxy-diphenylamin $C_{19}H_{13}O_9N_4ClS = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure-[4-chlor-2-amino-phenylester] mit 2.4.6-Trinitro-anisol und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 298 Anm.). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 210°. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 6-Chlor-2.4-dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198).

4-Chlor-2-acetamino-phenol $C_8H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$ *(S. 384).* *B.* Beim Eintragen von 4-Chlor-2-amino-phenol in Acetanhydrid (AGFA, D. R. P. 234742; *C.* **1911** I, 1768; *Frdl.* **10**, 136). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge und verd. Ammoniak. — Liefert beim Behandeln mit verd. Salpetersäure bei 25—50° 4-Chlor-6-nitro-2-acetamino-phenol.

Oximinoessigsäure-[5-chlor-2-methoxy-anilid], Isonitrosoacet-[5-chlor-2-methoxy-anilid] $C_9H_9O_3N_2Cl = HO \cdot N{:}CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-amino-anisol mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* **2**, 239). — F: 182°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 80—95° und Verdünnen der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser 4-Chlor-7-methoxy-isatin.

5-Chlor-2-amino-phenol-methyläther, 5-Chlor-2-amino-anisol $C_7H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 384).* *B.* Beim Kochen der Acetylverbindung mit 10%iger Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 45—46°. Verfärbt sich rasch an der Luft.

5-Chlor-2-amino-phenol-äthyläther, 5-Chlor-2-amino-phenetol $C_8H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen der Acetylverbindung mit verd. Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190). — Nadeln. F: 21—22°.

5-Chlor-2-acetamino-phenol-methyläther, 5-Chlor-2-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 385).* *B.* Beim Chlorieren von Acet-o-anisidid in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid und wenig Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190). — Tafeln (aus Alkohol). F: 142,5—143,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

5-Chlor-2-acetamino-phenol-äthyläther, 5-Chlor-2-acetamino-phenetol $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Chlorieren von Acet-o-phenetidid in Eisessig durch N.2.4-Trichlor-acetanilid und wenig Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190). — Tafeln (aus Alkohol). F: 105,5—106,5°.

4.6-Dichlor-2-amino-phenol $C_6H_5ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$ *(S. 385)*. Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkalisch-alkoholischer Lösung 6.8-Dichlor-2.4-dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 303). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 246084; *C.* **1912** I, 1599; *Frdl.* **10**, 851.

x-Brom-2'-amino-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{12}ONBr = C_{12}H_7OBr(CH_3)(NH_2)$. *B.* Durch Reduktion von x-Brom-2'-nitro-4-methyl-diphenyläther (Ergw. Bd. VI, S. 200) mit Zinn und Salzsäure (COOK, SHERWOOD, *Am. Soc.* **37**, 1837). — $2C_{13}H_{12}ONBr + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Krystallkörner.

3.5-Dibrom-2-amino-phenol-methyläther, 3.5-Dibrom-2-amino-anisol $C_7H_7ONBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von 2-Amino-anisol in Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 130). — Gelbliches Öl. — Gibt beim Diazotieren und Kochen des Diazoniumsalzes in Alkohol 3.5-Dibrom-anisol. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure und $K_2S_2O_8$ und Eintragen der erhaltenen, mit Eis versetzten Diazolösung in wäßrig-alkoholische Kupfersulfat-Lösung erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 86° [Nadeln (aus verd. Alkohol); löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser]. — Hydrochlorid. Nadeln.

3.5-Dibrom-2-acetamino-phenol-methyläther, 3.5-Dibrom-2-acetamino-anisol $C_9H_9O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-anisol und Acetanhydrid (FUCHS, *M.* **36**, 130). — Prismen (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4.6-Dibrom-2-amino-phenol $C_6H_5ONBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ *(S. 387)*. *B.* Das Hydrochlorid kondensiert sich mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkalisch-alkoholischer Lösung zu 6.8-Dibrom-2.4-dinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 304).

4.6-Dibrom-2-acetamino-phenol $C_8H_7O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ *(S. 387)*. *B.* Beim Schütteln von [4.6-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-acetat mit verd. Natronlauge (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2076). — Nadeln (aus 75%igem Alkohol). F: 174—175° (Zers.).

[4.6-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-acetat $C_{10}H_9O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-amino-phenol durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2076). — Haarfeine Nadeln (aus Chloroform). F: 199°. Löslich in Alkohol und Benzol.

[4.6-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-benzoat $C_{15}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BELL, *Soc.* **1931**, 2963. — *B.* Beim Behandeln von 4.6-Dibrom-2-acetamino-phenol mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Alkohol und Chloroform. — Gibt beim Schütteln mit verd. Natronlauge 4.6-Dibrom-2-benzamino-phenol.

4.6-Dibrom-2-benzamino-phenol $C_{13}H_9O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-amino-phenol und Benzoylchlorid in Äther (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2077). Beim Schütteln von [4.6-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-benzoat (s. o.) mit verd. Natronlauge (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (Zers.).

4-Jod-2-amino-phenol-methyläther, 4-Jod-2-amino-anisol $C_7H_8ONI = H_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Jod-2-nitro-anisol mit Zinn und konz. Salzsäure (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1084). — Tafeln (aus Alkohol). F: 87°. — Beim Diazotieren und Umsetzen des Diazoniumsalzes mit Kaliumjodid-Lösung erhält man 2.4-Dijod-anisol.

6-Jod-2-amino-phenol-methyläther, 6-Jod-2-amino-anisol $C_7H_8ONI = H_2N\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DAINS, MAGERS, *Am. Soc.* **52**, 1573. — *B.* Beim Erwärmen von o-Anisidin mit Jod in Gegenwart von Calciumcarbonat, Äther und Wasser (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 935). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 49°. — $C_7H_8ONI + HCl$. F: 180°.

6-Jod-2-acetamino-phenol-methyläther, 6-Jod-2-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_2NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot O\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (DAINS, VAUGHAN, JANNEY, *Am. Soc.* **40**, 935).

4.6-Dijod-2-amino-phenol $C_6H_5ONI_2 = H_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 4.6-Dijod-2-nitro-phenol in wenig Alkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (RAIFORD, HEYL, *Am.* **44**, 214). — $C_6H_5ONI_2 + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Nitro-Derivate des 2-Amino-phenols.

4-Nitro-2-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 388)*. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf 80—90° erwärmte Aufschlämmung von 2.4-Dinitrophenol und Eisenspänen in Wasser (POMERANZ, D. R. P. 289454; *C.* **1916** I, 275; *Frdl.* **12**, 117). — Gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkoh. Kalilauge 2.4.6-Trinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 299). Bei Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die wäßr. Lösung des Alkalisalzes erhält man p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-2-amino-phenylester] und p-Toluolsulfonsäure-[5-nitro-2-oxy-anilid] (M., B., *Helv.* **2**, 300 Anm.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216801; *C.* **1910** I, 215; *Frdl.* **9**, 342; Farbw. Mühlheim, D. R. P. 251844; *C.* **1912** II, 1505; *Frdl.* **11**, 404; AGFA, D. R. P. 293657; *C.* **1916** II, 533; *Frdl.* **13**, 501.

4-Nitro-2-amino-phenol-methyläther, 4-Nitro-2-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 389)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.4-Dinitro-anisol in saurer Lösung an einer Kupferkathode (BRAND, EISENMENGER, *J. pr.* [2] **87**, 501). — Orangerote Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 118° (B., Ei.). — Gibt mit 2 Mol Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-anisol (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 390).

p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-2-amino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben p-Toluolsulfonsäure-[5-nitro-2-oxy-anilid] bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die wäßr. Lösung eines Alkalisalzes des 4-Nitro-2-amino-phenols bei 40—90° oder besser auf eine Aceton-Lösung von 4-Nitro-2-aminophenol in Gegenwart von überschüssigem Alkali (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 300 Anm.). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 122°.

4-Nitro-2-dimethylamino-phenol-methyläther, 4-Nitro-2-dimethylamino-anisol $C_9H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Dimethyl-o-anisidin mit Salpeterschwefelsäure (AGFA, D. R. P. 234307; *C.* **1911** I, 1617; *Frdl.* **10**, 951). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 68—69°.

p-Toluolsulfonsäure-[5-nitro-2-oxy-anilid] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* Neben p-Toluolsulfonsäure-[4-nitro-2-amino-phenylester] bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf die wäßr. Lösung eines Alkalisalzes von 4-Nitro-2-amino-phenol bei 40—90° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 300 Anm.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 128°.

5-Nitro-2-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 390)*. Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1311. — Gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol und alkoh. Kalilauge bei 70° 2.4.7-Trinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 301). Das Kaliumsalz liefert bei Einw. von p-Toluolsulfochlorid p-Toluolsulfonsäure-[5-nitro-2-amino-phenylester] (M., B., *Helv.* **2**, 302 Anm.).

5-Nitro-2-amino-phenol-methyläther, 5-Nitro-2-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 390)*. Zur Trennung von 4-Nitro-2-amino-anisol durch Überführen in die Sulfate vgl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 228357; *C.* **1910** II, 1695; *Frdl.* **10**, 134. — F: 139° (Ch. F. Gr.-E.). — Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig 3-Brom-5-nitro-2-amino-anisol (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 391). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 154, 155; BAYER & Co., D. R. P. 221214; *C.* **1910** I, 1661; *Frdl.* **10**, 822; Ch. F. Gr.-E., D. R. P. 256999; *C.* **1913** I, 1077; *Frdl.* **11**, 462.

5-Nitro-2-amino-phenol-phenyläther, 5-Nitro-2-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man nitriert ein Acylderivat des 2-Amino-diphenyläthers und verseift das Reaktionsprodukt (BAEYER & Co., D. R. P. 228763; *C.* **1911** I, 105; *Frdl.* **10**, 826). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

p-Toluolsulfonsäure-[5-nitro-2-amino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von p-Toluolsulfochlorid auf das Kaliumsalz des 5-Nitro-2-amino-phenols in schwach alkal. Lösung bei 60—70° (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 302 Anm.). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 185°.

[4-Nitro-2-oxy-phenyl]-harnstoff $C_7H_7O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 391)*. Krystalle (aus Methanol). F: 203° (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 324). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 6-Nitro-benzoxazolon. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entstehen 4-Nitro-brenzcatechin und 5-Nitro-2-amino-phenol. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung.

6-Nitro-2-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 391).* Granatrote Nadeln (durch Sublimation). F: 111—112° (BENDA, *B.* **47**, 1010). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BE.; BAYER & Co., D. R. P. 222930; *C.* **1910** II, 257; *Frdl.* **10**, 858. — Das Hydrochlorid ist farblos (BE.).

6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol $C_6H_5O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$ *(S. 392).* Gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol in warmer alkalisch-alkoholischer Lösung 8-Chlor-2.4.6-trinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 307). — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 222928, 222929; *C.* **1910** II, 257; *Frdl.* **10**, 857.

4-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol $C_6H_5O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$ *(S. 392).* Gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol in warmer alkalisch-alkoholischer Lösung 6-Chlor-2.4.7-trinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 308).

4-Chlor-6-nitro-2-amino-phenol $C_6H_5O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$ *(S. 392). B.* Beim Erhitzen der Acetylverbindung (s. u.) mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (AGFA, D. R. P. 234742; *C.* **1911** I, 1768; *Frdl.* **10**, 136). — Gibt mit 2.4.6-Trinitro-anisol in warmer alkalisch-alkoholischer Lösung 3-Chlor-1.5.7-trinitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 305).

4-Chlor-6-nitro-2-acetamino-phenol $C_8H_7O_4N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-2-acetamino-phenol mit verd. Salpetersäure bei 25—50° (AGFA, D. R. P. 234742; *C.* **1911** I, 1768; *Frdl.* **10**, 136). — Gelbe Krystalle. Schmilzt zwischen 150° und 160°.

3-Brom-5-nitro-2-amino-phenol-methyläther, 3-Brom-5-nitro-2-amino-anisol $C_7H_7O_3N_2Br = H_2N \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-2-amino-anisol mit 1 Mol Brom in Eisessig (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 391). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°.

3-Brom-5-nitro-2-acetamino-phenol-methyläther, 3-Brom-5-nitro-2-acetamino-anisol $C_9H_9O_4N_2Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-5-nitro-2-amino-anisol mit Acetanhydrid in Eisessig (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 391). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 204—205°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. — Die wäßrige oder alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge intensiv gelb.

3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-phenol-methyläther, 3.5-Dibrom-4-nitro-2-amino-anisol $C_7H_6O_3N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-anisol und 2 Mol Brom in Eisessig (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 390). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetamino-phenol-methyläther, 3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetamino-anisol $C_9H_8O_4N_2Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid in Eisessig (NOELTING, STEIMLE, *Bl.* [4] **17**, 391). — Gelbliche Nadeln. F: 182°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von wenig Kalilauge gelb.

3.5-Dinitro-2-amino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 393).* Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (BORSCHE, *B.* **50**, 1347). — Liefert bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 5-Nitro-2.3-diamino-anisol.

3.5-Dinitro-2-methylamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-methylamino-anisol $C_8H_9O_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 393). B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Dimethyl-o-anisidin unter Kühlung mit einem Kältegemisch (GRIMAUX, LEFÈVRE, *Bl.* [3] **6**, 415, 419; vgl. REVERDIN, *J. pr.* [2] **81**, 181 Anm. 3; *Bl.* [4] **7**, 134 Anm. 2; R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 794; *Bl.* [4] **13**, 988). Man diazotiert 3.5-Dinitro-4-amino-2-methylamino-anisol und kocht das Diazoniumsalz mit Alkohol (R., M.; M., R., *Soc.* **103**, 1490). — Rote Nadeln. F: 167—168° (R., M.; M., R.).

3.5-Dinitro-2-methylamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-2-methylamino-phenetol $C_9H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 393). B.* Beim Kochen von 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-phenetol mit Phenol (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 202; *Bl.* [4] **11**, 486). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 178°. In der Wärme leicht löslich in Essigester und Benzol, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin.

3.5-Dinitro-2-anilino-phenol-methyläther, 4.6-Dinitro-2-methoxy-diphenyl-amin $C_{13}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 393). B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-anisol und Anilin (BORSCHE, *B.* **50**, 1347). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-anisol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methoxy-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_6N_4$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 393)*. Gibt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-anisol (REVERDIN, *J. pr.* [2] **81**, 181; *C. r.* **150**, 400; *Bl.* [4] 7, 134; *C.* **1910 I**, 1924).

3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-phenetol, Methyl-[4.6-dinitro-2-äthoxy-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{10}O_6N_4$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2-methylamino-phenetol in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 202; *Bl.* [4] **11**, 487). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 71°. Löslich in Benzol und Essigester, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-anisol, Methyl-[4.6-dinitro-2-methoxy-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_7N_4$ = $O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 394)*. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-anisol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (REVERDIN, *J. pr.* [2] **81**, 181; *C. r.* **150**, 400; *Bl.* [4] 7, 134; *C.* **1910 I**, 1924). — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei —10° 3.5-Dinitro-2-methylnitrosamino-anisol; zeigt daher die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion.

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-2-methylnitramino-phenetol, Methyl-[4.6-dinitro-2-äthoxy-phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_7N_4$ = $O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 394)*. *B.* Beim Erwärmen von Dimethyl-o-phenetidin mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 201; *Bl.* [4] **11**, 486). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Phenol 3.5-Dinitro-2-methylamino-phenetol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und geht dabei teilweise in das entsprechende Nitrosamin über.

4.5-Dinitro-2-acetamino-phenol-methyläther, 4.5-Dinitro-2-acetamino-anisol $C_9H_9O_6N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 394)*. *B.* Neben 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-benzoesäure beim Nitrieren von 4-Acetamino-3-methoxy-benzoesäure mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 234). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

4.6-Dinitro-2-amino-phenol, Pikraminsäure $C_6H_5O_5N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 394)*. *Darst.* Man leitet in eine Lösung von 20 g Pikrinsäure in 300 cm³ Alkohol + 125 cm³ konz. Ammoniak unter Kühlung mit Eis Schwefelwasserstoff ein, so daß die Temperatur 50—55° nicht übersteigt, und zersetzt das entstandene Ammoniumsalz mit verd. Essigsäure; Ausbeute ca. 80% der Theorie (EGERER, *J. biol. Chem.* **35**, 565). Man läßt in eine Lösung von 10 g Pikrinsäure in 600 cm³ Wasser und 10 g 35%iger Natronlauge bei 55° im Lauf von 10 Minuten eine Lösung von 40 g krystallisiertem Natriumsulfid in 100 cm³ Wasser einfließen; zu dieser Lösung gibt man allmählich unter Rühren 127,5 g pulverisierte Pikrinsäure und gleichzeitig eine Lösung von 220 g Natriumsulfid in 400 cm³ Wasser, wobei die Temperatur 65° nicht übersteigen soll, rührt dann noch 10 Minuten und setzt hierauf 400 g Eis zu; man filtriert das ausgeschiedene pikraminsaure Natrium nach 10 Stdn. ab, wäscht mit 10%iger Kochsalz-Lösung, erwärmt mit 500 cm³ Wasser auf 80° und gibt soviel verd. Schwefelsäure zu, daß die Lösung eben kongosauer ist; Ausbeute: 100 g (H. E. FIERZ-DAVID, Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 87). — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 410. Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und verd. Natronlauge: MELDOLA, HEWITT, *Soc.* **103**, 878. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 439. Elektrolytische Dissoziationskonstante k zwischen 0° (2.5×10^{-5}) und 65° (1.1×10^{-4}): SP., J. — Pikraminsäure liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100° 4.6-Dinitro-2-methylamino-phenol und 4.6-Dinitro-2-dimethylamino-phenol, beim Schütteln mit Dimethylsulfat und Natronlauge außerdem die Anhydroverbindung des Trimethyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyds (S. 124) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 922). Beim Erhitzen mit 2.4.6-Trinitro-anisol und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol im geschlossenen Rohr auf ca. 130° erhält man 1.3.5.7-Tetranitro-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 311). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 384; vgl. a. AGFA, D. R. P. 291499, 293657; *C.* **1916 I**, 956; II, 533; *Frdl.* **13**, 501. Verwendung in der Mikroskopie: FRÖHLICH, *C.* **1911 I**, 425.

Pikraminsäure gibt Farbreaktionen mit Eiweißstoffen (OSTROMYSSLENSKI, Ж. **47**, 317) sowie mit Aminosäuren und Aminen, aber nicht mit deren Salzen (RAKUSIN, Ж. **49**, 164; *C.* **1923 IV**, 442). Über den Nachweis von Pikraminsäure im Harn nach LE MITHOUARD, der in gleicher Weise für Pikrinsäure charakteristisch ist, s. bei dieser (Ergw. Bd. VI, S. 131). Weniger empfindlich und nur für Pikraminsäure spezifisch ist folgender Nachweis: Man erhitzt 2 cm³ der zu untersuchenden neutralen Lösung mit 1 Tropfen 25%iger Schwefelsäure

und 2 Tropfen 0,01%iger Natriumnitrit-Lösung 1 Minute im siedenden Wasserbad, versetzt die Lösung nach dem Abkühlen mit 3 Tropfen ammoniakalischer β-Naphthol-Lösung und schüttelt mit Äther aus; die äther. Schicht färbt sich violettrot oder purpurviolett (DEBRIEN s. bei GRIMBERT, C. 1916 II, 33; vgl. a. BARRAL, C. 1917 I, 138; PECKER, C. 1917 I, 699).

4.6-Dinitro-2-methylamino-phenol $C_7H_7O_5N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von Pikraminsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 923). — Nicht rein erhalten. Orangefarbene Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 144—145°.

4.6-Dinitro-2-dimethylamino-phenol $C_8H_9O_5N_3$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Schütteln von Pikraminsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 923). Beim Erhitzen der Anhydroverbindung des Trimethyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyds (s. u.) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (M., H.). — Gelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 218° bis 220°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. — Die Lösung in verd. Alkali ist orangefarben.

Trimethyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_6N_3$ = $(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$.

Anhydroverbindung $C_9H_{11}O_5N_3$ = $(CH_3)_3N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O$(?). *B.* Man löst das Nitrat des Trimethyl-[2-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyds (S. 111) in rauchender Salpetersäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 926). Neben anderen Produkten beim Schütteln von Pikraminsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (M., H.). — Ockerfarbene Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275—280°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° 4.6-Dinitro-2-dimethylamino-phenol. — $2C_9H_{11}O_5N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. Wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert.

4.6-Dinitro-2-benzylamino-phenol $C_{13}H_{11}O_5N_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus Pikraminsäure und 1 Mol Benzylchlorid in heißer wäßriger Suspension (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1484 Anm.). — Ockerfarbene Prismen. F: 139—140°.

Schwefelanalogon des 2-Aminophenols und seine Derivate.

2-Amino-thiophenol, 2-Amino-phenylmercaptan C_6H_7NS = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot SH$ (*S. 397*). *B.* In geringer Menge neben 2-Amino-benzthiazol bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-phenylrhodanid (Ergw. Bd. VI, S. 155) an Bleikathoden in alkoh. Salzsäure (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3638; vgl. a. F., SCHONLAU, *B.* **48**, 1151). — *Darst.* Man erwärmt 30 g 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid mit 200 g 50%iger Essigsäure, 200 g konz. Salzsäure und 85 g Zinn unter Rückfluß auf dem Sandbad, bis alles Zinn gelöst ist, verdünnt die Reaktionslösung (gegebenenfalls unter Zusatz von Salzsäure) auf ca. 6 l und fällt das Zinn in der Wärme mit Schwefelwasserstoff; aus dem stark eingeengten Filtrat krystallisiert das Hydrochlorid (CLAASZ, *B.* **45**, 1030). — Bei der Einw. von Pikrylchlorid auf das Hydrochlorid des 2-Amino-thiophenols erhielten KEHRMANN, RINGER (*B.* **46**, 3019) nicht 2-Pikrylamino-thiophenol, sondern 2.2'-Bis-pikrylamino-diphenyldisulfid (S. 126) und geringe Mengen gelber Täfelchen (Pikryl-[2-amino-phenyl]-sulfid?). 2-Amino-thiophenol liefert bei Einw. von Aldehyden R·CHO Benzthiazoline $C_6H_4<^{NH}_{S}>CH\cdot R$ bezw. Benzthiazole $C_6H_4<^{N}_{S}>C\cdot R$; z. B. entsteht mit Benzaldehyd 2-Phenyl-benzthiazolin bezw. 2-Phenyl-benzthiazol (A. W. HOFMANN, *B.* **13**, 1236; CL., *B.* **45**, 1031; **49**, 1143; BOGERT, STULL, *Am. Soc.* **47**, 3078; vgl. a. LANKELMA, SHARNOFF, *Am. Soc.* **53**, 2654). 2-Amino-thiophenol gibt mit Phosgen in Toluol + Äther Benzthiazolon $C_6H_4<^{NH}_{S}>CO$ (CL., *B.* **45**, 1030). Beim Kochen mit Pyridin entsteht 2.2'-Diamino-diphenylsulfid (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 71). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 217° (Zers.) (CL., *B.* **45**, 1030). Wird am Licht grau.

Funktionelle Derivate des 2-Amino-thiophenols.

a) Derivate des 2-Amino-thiophenols, die lediglich durch Veränderung der Sulfhydrylgruppe entstanden sind.

Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid, 2-Amino-thioanisol C_7H_9NS = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ (*S. 399*). *B.* Beim Erhitzen von o-Nitro-thioanisol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1245). — Schwach naphthalinartig riechendes, stark lichtbrechendes Öl. Kp_{15}: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — C_7H_9NS + HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Methanol.

Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_9ONS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Beim Verseifen von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfoxyd mit alkoh. Kalilauge (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1248). — Stark lichtbrechendes Öl. — $C_7H_9ONS + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Blaufärbung).

Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfon $C_7H_9O_2NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfon mit Zinn und konz. Salzsäure (CLAASZ, *B.* **45**, 1026). Beim Kochen von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfon mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1248). — Blättchen bezw. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 65—66° (Z., S.); sintert bei 80°, schmilzt bei 90—92° (CL.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (Z., S.). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und 95%iger Ameisensäure auf 130° Benzthiazol-S-dioxyd $C_6H_4<\substack{N\\SO_2}>CH$ (Z., S., *B.* **48**, 1252).

2-Amino-diphenylsulfid $C_{12}H_{11}NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_5$ *(S. 399)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-diphenylsulfid mit Zinn und Salzsäure (BOURGEOIS, HUBER, *R.* **31**, 30). — Tafeln (aus Alkohol). F: 35,5°. Kp_{25}: 212°; Kp_{50}: 233°; Kp_{100}: 257,5°. Wird am Licht allmählich rosa.

α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthan, Äthylen-bis-[2-amino-phenylsulfid] $C_{14}H_{16}N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfid] mit Zinn und Salzsäure (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 332). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 74°.

α.β-Bis-[2-amino-phenylsulfon]-äthan, Äthylen-bis-[2-amino-phenylsulfon] $C_{14}H_{16}O_4N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylen-bis-[2-nitro-phenylsulfon] mit Zinkstaub in 50%iger Essigsäure (CLAASZ, *B.* **45**, 1027). — Nadeln. F: 155—158°.

α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthylen $C_{14}H_{14}N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH:CH\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von α.β-Bis-[2-nitro-phenylmercapto]-äthylen mit $Na_2S_2O_4$ und 20%iger Natronlauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 330). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 67°. — Das Bis-hydrochlorid reagiert nur mit 1 Mol Natriumnitrit. — $C_{14}H_{14}N_2S_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 201°.

[2-Amino-phenylsulfon]-essigsäure $C_8H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro-phenylsulfon]-essigsäure mit Eisenspänen oder Zinkstaub in Kochsalz-Lösung bei 80—90° (Höchster Farbw., D. R. P. 269337; *C.* **1914** I, 508; *Frdl.* **11**, 162). — Nadeln (aus Äther). — Liefert in saurer Lösung mit Natriumnitrit eine strohgelbe Diazoverbindung. — Natriumsalz. Nadeln.

2.2'-Diamino-diphenylsulfid $C_{12}H_{12}N_2S = [H_2N\cdot C_6H_4]_2S$ *(S. 399)*. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-thiophenol mit Pyridin (RAFFO, BALDUZZI, *G.* **47** I, 71). — F: 85—86°.

2.2'-Diamino-diphenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 400)*. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid mit Hydrazinhydrat und Alkohol (MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, *B.* **45**, 133). — F: 93° (M., B., K.). — Beim Erhitzen mit 2-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Natriumacetat in Alkohol und Kochen des ausgeschiedenen 2.2'-Bis-[2.6-dinitro-anilino]-diphenyldisulfids mit Natriumsulfid in verd. Alkohol + Benzol erhält man 4-Nitro-phenthiazin (Syst. No. 4198) (KEHRMANN, NOSSENKO, *B.* **46**, 2812). Beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130° entstehen 2-Amino-benzthiazol und Benzthiazol (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1152). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{12}N_2S_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 100° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1348).

b) Derivate des 2-Amino-thiophenols, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Sulfhydrylgruppe) entstanden sind.

2.2'-Bis-methylamino-diphenyldisulfid[1]) $C_{14}H_{16}N_2S_2 = [CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$ *(S. 400)*. *B.* Durch Schmelzen von N-Methyl-benzthiazolthion $C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\S}>CS$ (Syst. No. 4278) mit Kaliumhydroxyd bei 200—230° und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Wasserstoffperoxyd (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 204). — Krystalle (aus Petroläther). F: 68°.

[1]) Zur Konstitution des Ausgangsmaterials vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2354, 2362.

Methyl - [2 - dimethylamino - phenyl] - sulfid, 2 - Dimethylamino - thioanisol $C_9H_{13}NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Trimethyl-[2-methylmercapto-phenyl]-ammoniumjodid unter vermindertem Druck auf 170—175° (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1254). Bei 12—15-stündigem Erhitzen von Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff auf 180° (Z., S.). — Fast farbloses, ähnlich dem Dimethylanilin riechendes Öl. Kp_{20}: 130°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln.

Trimethyl - [2 - methylmercapto - phenyl] - ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ONS = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. — Jodid $C_{10}H_{16}SN \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid mit Methyljodid und Methanol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1253). Prismen (aus Wasser). F: 162—163° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Methanol, schwerer in Alkohol. — $C_{10}H_{16}SN \cdot I + 2I$. Braune, violettschimmernde Blättchen (aus Methanol). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Methanol. — $C_{10}H_{16}SN \cdot I + 4I$. Blauschwarze Nadeln (aus Methanol). Schwer löslich in Methanol und Alkohol.

2 - Pikrylamino - thiophenol, [2'.4'.6' - Trinitro - 2 - mercapto - diphenylamin, 2-Pikrylamino-phenylmercaptan $C_{12}H_8O_6N_4S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SH$ *(S. 400)*. Das von KEHRMANN, SCHILD (*B.* 32, 2606) erhaltene Produkt könnte nach K., RINGER (*B.* 46, 3019) größtenteils aus 2.2'-Bis-pikrylamino-diphenyldisulfid bestanden haben. — Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 2.2'-Bis-pikrylamino-diphenyldisulfid (s. u.) mit Natriumsulfid in Alkohol (K., STEINBERG, *B.* 44, 3013). — Natriumsalz. Krystalle.

2-[2.4-Dinitro-anilino]-thioanisol, 2'.4'-Dinitro-2-methylmercapto-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und Kaliumacetat in Alkohol (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1246). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 158—160°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol 4'-Nitro-2-methylmercapto-2'-amino-diphenylamin (S. 128).

2.2'-Bis-pikrylamino-diphenyldisulfid $C_{24}H_{14}O_{12}N_8S_2 = [(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Bei Einw. von Pikrylchlorid auf das Hydrochlorid des o-Amino-thiophenols (KEHRMANN, RINGER, *B.* 46, 3019) oder des 2.2'-Diamino-diphenyldisulfids (K., STEINBERG, *B.* 44, 3013) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat. — Orangegelbe Prismen (aus Benzol).

Methyl - [2 - formamino - phenyl] - sulfid, 2 - Formamino - thioanisol $C_8H_9ONS = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid mit 95%iger Ameisensäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1246). — Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 53° bis 54°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin.

2.2'- Bis-[methyl - formyl - amino] - diphenyldisulfid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = OHC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von N-Methyl-benzthiazolthion $C_6H_4{<}^{N(CH_3)}_{S}{>}CS$ (Syst. No. 4278) mit verd. Salpetersäure, neben anderen Produkten (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93, 193, 205; MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* 123, 2354). — Tafeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Äther. Unlöslich in Alkalien und verd. Salzsäure. — Gibt mit angesäuerter Jod-Kaliumjodid-Lösung eine Verbindung $C_{16}H_{16}O_2N_2I_4S_2$ (braungrüne Nadeln; F: 150° bis 151°). Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Methylanilin, 2-Methylamino-thiophenol und Ameisensäure.

Methyl - [2-acetamino-phenyl]-sulfid, 2-Acetamino-thioanisol $C_9H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1246). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert mit Brom in Eisessig Methyl-[3.5-dibrom-2-acetamino-phenyl]-sulfid. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° erhält man 2-Methyl-benzthiazol (Z., S., *B.* 48, 1251).

Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfoxyd $C_9H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfid in essigsaurer Lösung in der Kälte (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1248). — Krystalle (aus Benzol). F: 114° bis 115°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid 2-Methyl-benzthiazol (Z., S., *B.* 48, 1252).

Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfon $C_9H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfid mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1249). — Krystalle (aus

Wasser). F: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° 2-Methyl-benzthiazol-S-dioxyd $C_6H_4<^{N}_{SO_2}>C \cdot CH_3$.

α.β-Bis-[2-acetamino-phenylmercapto]-äthan, Äthylen-bis-[2-acetamino-phenylsulfid] $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthan und Essigsäureanhydrid (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195°.

α.β-Bis-[2-acetamino-phenylsulfoxyd]-äthan, Äthylen-bis-[2-acetamino-phenylsulfoxyd] $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Durch Oxydation von Äthylen-bis-[2-acetamino-phenylsulfid] mit Wasserstoffperoxyd (FROMM, *A.* **396**, 90). Beim Behandeln des Tetrabromids (s. u.) mit Wasser (F.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. — Gibt in Chloroform-Lösung beim Einleiten von Bromwasserstoff das Tetrabromid zurück. — Tetrabromid, α.β-Bis-[2-acetamino-phenylsulfiddibromid]-äthan $C_{18}H_{20}O_2N_2Br_4S_2$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SBr_2 \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Behandeln von Äthylen-bis-[2-acetamino-phenylsulfid] mit Brom in Chloroform unter Kühlung (F., *A.* **396**, 89). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die Chloroform-Lösung von Äthylen-bis-[2-acetamino-phenylsulfoxyd] (F.). Orangefarbene Krystalle. F: 60—61°. Ist sehr unbeständig. Bei Einw. von Wasser entsteht das Sulfoxyd.

α.β-Bis-[2-acetamino-phenylmercapto]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2N_2S_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH:CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthylen und Essigsäureanhydrid (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 331). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159°.

Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid, 2-Benzamino-thioanisol $C_{14}H_{13}ONS$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2-amino-phenyl]-sulfid bei Einw. von Benzoylchlorid und Alkali (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1246). — Spieße (aus Alkohol). F: 96°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei Einw. von Chlor in Eisessig Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfoxyd. Beim Bromieren in Eisessig entsteht Methyl-[3.5-dibrom-2-benzamino-phenyl]-sulfid. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° erhält man 2-Phenyl-benzthiazol (Z., S., *B.* **48**, 1251).

Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfon $C_{14}H_{13}O_3NS$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **48**, 1249). — Nädelchen (aus Methanol). F: 118—119°. — Gibt beim Behandeln mit Chlor in Eisessig Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfon. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht 2-Phenyl-benzthiazol-S-dioxyd $C_6H_4<^{N}_{SO_2}>C \cdot C_6H_5$ (Z., S., *B.* **48**, 1253).

α.β-Bis-[2-benzamino-phenylmercapto]-äthan, Äthylen-bis-[2-benzamino-phenylsulfid] $C_{28}H_{24}O_2N_2S_2$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthan mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 333). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 153°.

α.β-Bis-[2-benzamino-phenylmercapto]-äthylen $C_{28}H_{22}O_2N_2S_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH:CH \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α.β-Bis-[2-amino-phenylmercapto]-äthylen mit Benzoylchlorid und Natronlauge (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 330). — Prismen (aus Alkohol). F: 132°.

2.2'-Bis-benzamino-diphenyldisulfid $C_{26}H_{20}O_2N_2S_2$ = $[C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Behandeln von 2.2'-Diamino-diphenyldisulfid mit Benzoylchlorid in Essigester (MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, *B.* **45**, 134). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 141° (M., B., K.). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid-Lösung und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Pikrylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat N-Pikryl-N-benzoyl-[2-amino-thiophenol] und geringe Mengen Pikryl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid (?) (KEHRMANN, RINGER, *B.* **46**, 3015; vgl. M., B., Kö.).

N-Pikryl-N-benzoyl-[2-amino-thiophenol], N-Pikryl-N-benzoyl-[2-amino-phenylmercaptan], N-Benzoyl-2'.4'.6'-trinitro-2-mercapto-diphenylamin $C_{19}H_{12}O_7N_4S$ = $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-benzamino-diphenyldisulfid mit Natriumsulfid-Lösung und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Pikrylchlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, BEYSCHLAG, KÖHRES, *B.* **45**, 134; KEHRMANN, RINGER, *B.* **46**, 3015). — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 169° (M., B., Kö.; KE., R.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (M., B., Kö.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur 2.4-Dinitro-10-benzoyl-phenthiazin (Syst. No. 4198) (KE., R.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (M., B., Kö.).

4'-Nitro-2-methylmercapto-2'-amino-diphenylamin $C_{13}H_{13}O_2N_3S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2'.4'-Dinitro-2-methylmercapto-diphenylamin (S. 126) mit Natriumsulfid in Alkohol (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1247). — Dunkelgranatrote Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

Substitutionsprodukte des 2-Amino-thiophenols.

Methyl-[5-chlor-2-amino-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_8ONClS = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfoxyd mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1249). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfoxyd $C_{14}H_{12}O_2NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid mit Chlor in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1249). — Nadeln (aus Methanol). F: 138—139°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Methanol und Alkohol.

Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfon $C_{14}H_{12}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfon mit Chlor in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1250). Bei der Oxydation von Methyl-[5-chlor-2-benzamino-phenyl]-sulfoxyd mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig (Z., S.). — Nadeln (aus Methanol). F: 159—160°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Methyl-[3.5-dibrom-2-acetamino-phenyl]-sulfid, 3.5-Dibrom-2-acetamino-thioanisol $C_9H_9ONBr_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von Methyl-[2-acetamino-phenyl]-sulfid in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1250). — Nadeln (aus Eisessig). F: 162—163°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° 4.6-Dibrom-2-methyl-benzthiazol.

Methyl-[3.5-dibrom-2-benzamino-phenyl]-sulfid, 3.5-Dibrom-2-benzamino-thioanisol $C_{14}H_{11}ONBr_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von Methyl-[2-benzamino-phenyl]-sulfid in Eisessig (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 48, 1250). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 130° 4.6-Dibrom-2-phenyl-benzthiazol.

Selenanalogon des 2-Amino-phenols und seine Derivate.

2-Amino-selenophenol $C_6H_7NSe = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SeH$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-selenophenol mit $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Natronlauge (BAUER, *B.* 46, 96). Aus 2.2'-Diamino-diphenyldiselenid durch Behandeln mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder mit Glucose und Alkali (B.). — Wurde nicht isoliert. — Die alkal. Lösung gibt bei der Oxydation mit Luft oder Wasserstoffperoxyd 2.2'-Diamino-diphenyldiselenid, dessen Hydrochlorid auch beim Behandeln der sauren Lösung mit Eisenchlorid entsteht. Die saure Lösung gibt mit Wasserstoffperoxyd eine intensiv rote Färbung. Das Zinksalz liefert mit Benzoylchlorid in Essigester 2-Phenyl-benzselenazol $C_6H_4{<}^{N}_{Se}{>}C \cdot C_6H_5$. — $Zn(C_6H_6NSe)_2$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Ist an der Luft beständig. — Das Bleisalz ist orangefarben.

2.2'-Diamino-diphenyldiselenid $C_{12}H_{12}N_2Se_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se \cdot Se \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Man oxydiert das Natriumsalz des 2-Amino-selenophenols mit Wasserstoffperoxyd (BAUER, *B.* 46, 96). — Orangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Wird durch Zinkstaub und wäßrig-alkoholische Salzsäure zu 2-Amino-selenophenol reduziert.

2-Pikrylamino-selenophenol $C_{12}H_8O_6N_4Se = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SeH$. *B.* Man erhitzt das Zinksalz des 2-Amino-selenophenols mit Pikrylchlorid in Alkohol (BAUER, *B.* 47, 1877). — Braunrotes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe, unlöslich in Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge 2.4-Dinitro-selenodiphenylamin $C_6H_4{<}^{NH}_{Se}{>}C_6H_2(NO_2)_2$ (Syst. No. 4198) (B.; Höchster Farbw., D. R. P. 261969; *C.* 1913 II, 465; *Frdl.* 11, 1124).

3-Amino-phenol und seine Derivate.

3-Amino-1-oxy-benzol, 3-Amino-phenol, m-Amino-phenol $C_6H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (*S. 401*). F: 123° (BELLUCCI, GRASSI, *G.* 43 II, 723). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 103, 1643, 1650. Thermische Analyse des Systems mit Cineol: B., G. — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Amino-phenol

und Methanol bei Gegenwart von konz. Salzsäure im Rohr auf 220° entsteht 3-Methylamino-phenol in geringer Menge; in besserer Ausbeute erhält man es beim Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Methyljodid und Kalilauge im Rohr auf 100° (BIEHRINGER, TANZEN, *Ch. Z.* **36**, 389). 3-Amino-phenol liefert beim Kochen mit 2 Mol Naphthochinon-(1.4) in Alkohol 2-[3-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 384). Liefert beim Erhitzen mit Oxanilsäureäthylester auf 150—160° eine Verbindung $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ (s. u.) und wenig N-Phenyl-N'-[3-oxy-phenyl]-oxamid (SUIDA, *M.* **32**, 216). Kondensiert sich mit Mellitsäure bei 160° zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2937) (SILBERRAD, ROY, *Am. Soc.* **32**, 197). — Physiologisches Verhalten: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580; HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 243. — Findet als Fuscamin G zur Erzeugung von gelbbraunen Tönen auf Baumwolle Verwendung (*Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1364). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 290562; *C.* **1916** I, 537; *Frdl.* **12**, 331; vgl. ferner *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 339. — $2C_6H_7ON + ZnCl_2$. Nadeln. F: 235° (Zers.) (KOPPITZ, *J. pr.* [2] **88**, 752). — $2C_6H_7ON + ZnBr_2$. Nadeln. F: 206° (Zers.) (K.). — $2C_6H_7ON + ZnI_2$. Nadeln. F: 190° (Zers.) (K.). — Neutrales Oxalat $2C_6H_7ON + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 180° (MEDINGER, *J. pr.* [2] **86**, 353). — Saures Oxalat $C_6H_7ON + C_2H_2O_4$. Zersetzt sich bei 176° (M.). — Saures Succinat $C_6H_7ON + C_4H_6O_4$. Zersetzt sich bei 155° (M.). — Saures Malat $C_6H_7ON + C_4H_6O_5$. Zersetzt sich bei 111° (M., *J. pr.* [2] **86**, 350). Sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Tartrat $C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Nadeln. Zersetzt sich bei 175° (M., *J. pr.* [2] **86**, 347). — Saures Phthalat $C_6H_7ON + C_8H_6O_4$. Geht beim Erhitzen auf 149° oder bei längerem Kochen in wäßr. Lösung in N-[3-Oxy-phenyl]-phthalimid über (M.).

$(HO_2C)_4C_6<^{CO}_{C}>O$, $H_2N\cdot$[Xanthen-Ring]$\cdot NH_2$

Verbindung $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Oxanilsäureäthylester auf 150—160° (SUIDA, *M.* **32**, 218). — Schwach rosa, monokline Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 246—247°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol und Wasser. Unlöslich in verd. Natronlauge. — Liefert bei der Verseifung mit siedender alkoholischer Kalilauge N-Phenyl-N'-[3-oxy-phenyl]-oxamid, [3-Oxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure, 3-Amino-phenol und Anilin. Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid ein Acetat (F: 176—178°). — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine violette Färbung.

Funktionelle Derivate des 3-Amino-phenols.

a) Derivate des 3-Amino-phenols, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

3-Amino-phenol-methyläther, 3-Amino-anisol, m-Anisidin $C_7H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (*S. 404*). *B.* Aus 3-Acetamino-phenol durch Kochen mit 1 Mol Dimethylsulfat und Natronlauge (ISMAILSKI, Ж. **50**, 203; *C.* **1923** III, 1357). Aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Erhitzen mit verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1538). — Färbt sich am Licht dunkel (R., DE L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 169° (Zers.) (R., DE L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin.

3-Amino-phenol-äthyläther, 3-Amino-phenetol, m-Phenetidin $C_8H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (*S. 404*). *B.* Aus m-Nitro-phenetol durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 22) oder mit Natriumpolysulfid in siedendem verdünntem Alkohol (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). Aus 3-Acetamino-phenol-äthyläther durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **17**, 407). — Kp: 248° (R., L.), Kp_{11}: 127—128° (F., SCH.). — Färbt sich am Licht und an der Luft dunkel (F., SCH.; R., L.). Verseifung durch siedende 20%ige Salzsäure: F., SCH., *J. pr.* [2] **96**, 25. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Sehr wenig löslich in Äther und Ligroin (R., L.). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 158° (R., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in kaltem Wasser.

3-Amino-phenoxyessigsäure, 3-Amino-phenylätherglykolsäure $C_8H_9O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2192). Aus 3-Acetamino-phenoxyessigsäure durch Kochen mit Salzsäure (J., H., ROLF, *Am. Soc.* **41**, 465). — Plättchen (aus verd. Essigsäure). F: 207—208° (Zers.) (J., H.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (J., H.). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung in der Wärme eine braune Färbung (J., H.).

3-Amino-phenoxyessigsäureäthylester, 3-Amino-phenylätherglykolsäureäthylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-phenoxyessigsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**,

2192). — Öl. — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Platten und Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136,5°. Zersetzt sich oberhalb 200°. Sehr leicht löslich in Wasser.

3 - Amino - phenoxyessigsäureamid, 3 - Amino - phenyläthergiykolsäureamid $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-phenoxyessigsäureäthylester durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2423). — Cremefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt teilweise bei 119°, ist bei 123,5° bis 124° (korr.) ganz geschmolzen. Löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Wasser, fast unlöslich in Benzol.

Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[3-amino-phenylester] $C_{13}H_{20}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[3-nitro-phenylesters] durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 287805; *C.* 1915 II, 1062; *Frdl.* 12, 693). — Citrat. Beginnt bei 80° zu schmelzen, zersetzt sich bei ca. 90—91°.

p - Toluolsulfonsäure - [3 - amino - phenylester] $C_{13}H_{13}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 96° (GEIGY A.G., D. R. P. 286091; *C.* 1915 II, 567; *Frdl.* 12, 318). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Verwendung für Azofarbstoffe: G.

b) Derivate des 3-Amino-phenols, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

3-Methylamino-phenol $C_7H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 404)*. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Methyljodid und Kalilauge im Rohr auf 100° (BIEHRINGER, TANZEN, *Ch. Z.* 36, 389). In geringer Menge durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Amino-phenol und Methanol bei Gegenwart von konz. Salzsäure im Rohr auf 220° (B., T.). — Kp_{40}: 190°; Kp_{10}: 168°.

3-Dimethylamino-phenol $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 405)*. *B.* Aus 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin durch Kochen mit 40%iger Kalilauge (FRIES, VOLK, *A.* 379, 105). — F: 87° (F., V.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* 103, 1643, 1651. — Addition von Chlorwasserstoff an 3-Dimethyl-amino-phenol: EPHRAIM, *B.* 47, 1840. Kondensation mit Mellitsäure: SILBERRAD, ROY, *Am. Soc.* 32, 198. Liefert beim Erhitzen mit Acetondicarbonsäurediäthylester und Zinkchlorid in Alkohol 7-Dimethylamino-cumarin-essigsäure-(4)-äthylester (DEY, *Soc.* 107, 1643). Liefert mit Propylenoxyd bei Gegenwart von Natriumäthylat in alkoh. Lösung bei 70° Propylenglykol-α(oder β)-[3-dimethylamino-phenyläther]; Geschwindigkeit dieser Reaktion: BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2123, 2139. Überführung in einen blauen Oxazinfarbstoff durch Oxydation eines Gemisches von 3-Dimethylamino-phenol und 2.5-Diamino-4-methoxy-toluol mit Bleidioxyd in saurer Lösung: BAYER & Co., D. R. P. 300253; *C.* 1917 II, 579; *Frdl.* 13, 360. — Geht im Organismus teilweise in 3-Amino-phenol über (HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 65, 78).

3 - Dimethylamino - phenol - methyläther, Dimethyl - m - anisidin $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 407)*. *B.* Aus m-Anisidin und Dimethylsulfat (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1541). — Kp: 237°. Löslich in Alkohol und Essigsäure. Flüchtig mit Wasserdampf. — Färbt sich am Licht braun. Gibt bei der Nitrierung je nach den Bedingungen 4.6-Dinitro-3-methylamino-anisol, 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-anisol, 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-anisol, 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-anisol und 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-anisol (R., DE L.; R., *Bl.* [4] 17, 195).

3 - Dimethylamino - phenol - äthyläther, Dimethyl - m - phenetidin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 407)*. *B.* Aus m-Phenetidin und Dimethylsulfat (REVERDIN, *Bl.* [4] 17, 192). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp: 256°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Färbt sich am Licht braun. Liefert bei der Nitrierung je nach den Bedingungen 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenetol, 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenetol und 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol.

Propylenglykol-α (oder β)-[3-dimethylamino-phenyläther] $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Dimethylamino-phenol mit Propylenoxyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat auf 70° (BOYD, MARLE, *Soc.* 105, 2117, 2139). — Saures Oxalat $C_{11}H_{17}O_2N + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 133—134°.

3-Diäthylamino-phenol $C_{10}H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 408)*. Kondensation mit Mellitsäure: SILBERRAD, ROY, *Am. Soc.* 32, 200. Bei der Kondensation mit salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol-äthyläther bei Gegenwart von Zinkchlorid in Alkohol erhält man

ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2.7-Bis-diäthylamino-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4367) entspricht (BAYER & Co., D. R. P. 300253; *C.* 1917 II, 579; *Frdl.* 13, 360; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 229466; *C.* 1911 I, 277; *Frdl.* 10, 244.

$(C_2H_5)_2N\cdot$[Ring mit NH und O]$\cdot N(C_2H_5)_2$

3-Diäthylamino-phenol-äthyläther, Diäthyl-m-phenetidin $C_{12}H_{19}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von m-Phenetidin mit Äthylbromid auf 100° (REVERDIN, *Bl.* [4] 17, 279). — Charakteristisch riechendes Öl. Kp: 286°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Färbt sich am Licht und an der Luft allmählich braun. Liefert beim Nitrieren je nach den Versuchsbedingungen 4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenetol, 4.6-Dinitro-3-diäthylamino-penetol, 4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenetol und 4.6-Dinitro-3-äthylnitrosamino-phenetol (?).

3-Anilino-phenol, 3-Oxy-diphenylamin $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 410).* Gibt beim Erhitzen mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 180—210° 3-Oxy-9-phenyl-acridin und ein Nebenprodukt [3-Anilino-fluorenon?], das bei der Acetylierung eine Verbindung $C_{21}H_{15}O_2N$ (s. u.) liefert (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* 45, 3499). — Verwendung zum Färben von Pelzen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 286337; *C.* 1915 II, 506; *Frdl.* 12, 547.

Verbindung $C_{21}H_{15}O_2N$ (3-Acetanilino-fluorenon?). *B.* Man behandelt die beim Erhitzen von 3-Oxy-diphenylamin mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 180—210° neben 3-Oxy-9-phenyl-acridin entstehende rote Verbindung (3-Anilino-fluorenon?) mit Acetanhydrid und Natriumacetat in der Wärme (KEHRMANN, MATUSINSKY, *B.* 45, 3504). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 203°. Die Lösung in Alkohol fluoresciert bläulich. Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in Laugen mit roter Farbe.

3-[2.4-Dinitro-anilino]-phenol-methyläther, [2.4-Dinitro-phenyl]-m-anisidin, 2'.4'-Dinitro-3-methoxy-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1539). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 137° bis 138°.

3-[2.4-Dinitro-anilino]-phenol-äthyläther, [2.4-Dinitro-phenyl]-m-phenetidin, 2'.4'-Dinitro-3-äthoxy-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Orangegelbe Krystalle. F: 151° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 17, 408). Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

3-[4.6-Dinitro-3-methyl-anilino]-phenol-methyläther, [4.6-Dinitro-3-methyl-phenyl]-m-anisidin, 4.6-Dinitro-3'-methoxy-3-methyl-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und 5-Chlor-2.4-dinitro-toluol in siedendem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1540). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol), citronengelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 129°.

3-[2-Nitro-benzalamino]-phenol $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Gelbe Prismen. F: 106,5—107,5° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1921). Verhalten beim Belichten und beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen: S., CL. Beim Belichten der Lösung in Benzol mit Sonnenlicht entsteht 3-[2-Nitroso-benzamino]-phenol.

3-[2-Nitro-benzalamino]-phenol-methyläther, [2-Nitro-benzal]-m-anisidin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelb. F: 74—75° (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1921). Verhalten beim Belichten und beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen: S., CL.

Glutacondialdehyd-bis-[3-methoxy-anil] bezw. 1-[3-Methoxy-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[3-methoxy-anil] $C_{19}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus m-Anisidin, Bromcyan und Pyridin in Äther (ISMAILSKI, Ж. 50, 203; *C.* 1923 III, 1357). — Hydrobromid. Rote Nadeln. F: ca. 146°.

1-[3-Oxy-phenyliminomethyl]-cyclohexanon-(2) bezw. 1-[3-Oxy-anilino-methylen]-cyclohexanon-(2) $C_{13}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CO—CH_2}>CH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH:C<\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CO—CH_2}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-phenol und 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) in Eisessig (BORSCHE, *A.* 377, 86). — Gelbe Nadeln. F: 172—173°.

2-[3-Oxy-phenylimino]-1-acetyl-cyclohexan $C_{14}H_{17}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot N:C<\substack{CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ CH_2———CH_2}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-phenol und 1-Acetyl-cyclohexanon-(2) in Eisessig (BORSCHE, *A.* 377, 89). — Gelbe Nadeln

(aus verd. Alkohol). F: 186—187°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 6-Oxy-9-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.

3-[3-Oxy-phenylimino]-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{15}H_{19}O_2N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C<{CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2 \atop CH_2\text{——}CH(CH_3)}>CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-phenol und 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexanon-(3) in Eisessig (BORSCHE, *A.* 377, 98). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 6-Oxy-3.9-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-acridin.

2-[3-Oxy-phenylimino]-1.7.7-trimethyl-3-acetyl-bicyclo-[1.2.2]-heptan, 3-Acetyl-[d-campher]-[3-oxy-anil]-(2) $C_{18}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-phenol und 3-Acetyl-campher in Eisessig (BORSCHE, *A.* 377, 100). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure die Verbindung $HO\cdot C_6H_3\left\{{C(CH_3) \atop N}\right\}C_{10}H_{14}$ (Syst. No. 3116).

```
HO·C6H4·N:C——C(CH3)——CH2
          |    |         |
          |  C(CH3)2     |
          |    |         |
 CH3·CO·HC——CH——————————CH2
```

3-Salicylalamino-phenol-methyläther, Salicylal-m-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und Salicylaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* 101, 1955). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 60° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-[4-Oxy-benzalamino]-phenol-methyläther, [4-Oxy-benzal]-m-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Cremefarbige Prismen (aus Methanol). F: 193° bis 193,5° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* 105, 2470). Verhalten beim Zerreiben, Belichten, Abkühlen und Erhitzen: S., F.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-oxy-anil] $C_{17}H_{13}O_2N$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 3-Amino-phenol in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 99, 2083). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (korr.; Zers.). Fast unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich. Farbänderungen beim Abkühlen und beim Erwärmen: S., CL., *Soc.* 99, 2081.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[3-methoxy-anil] $C_{18}H_{15}O_2N$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und m-Anisidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 99, 2083). — Gelbe Nadeln. F: 107,5—108,5° (korr.). Leicht löslich. Farbänderungen beim Abkühlen und beim Erwärmen: S., CL., *Soc.* 99, 2081.

[2-Oxy-3-methoxy-benzal]-m-anisidin $C_{15}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* 101, 1958). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 80° bis 81° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Vanillal-m-anisidin $C_{15}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und Vanillin (SENIER, FORSTER, *Soc.* 107, 453, 456). — Tiefgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 118—119° (korr.). Löslich in organischen Lösungsmitteln. Verhalten beim Zerreiben, Belichten, Abkühlen und Erhitzen: S., F.

3-Formamino-phenol-methyläther, Ameisensäure-m-anisidid $C_8H_9O_2N$ = $OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m-Anisidin mit 90%iger Ameisensäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1539). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 57°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Wasser.

3-Formamino-phenol-äthyläther, Ameisensäure-m-phenetidid $C_9H_{11}O_2N$ = $OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Graublau. F: 52° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 17, 408). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin und Wasser.

3-Acetamino-phenol $C_8H_9O_2N$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 415)*. *B.* Aus m-Amino-phenol und Essigsäureanhydrid in Essigsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1537). — Liefert bei der Einw. von 2 Mol Chlor in Eisessig 4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol, bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 6-Brom-3-acetamino-phenol (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 460, 464). Beim Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge erhält man 3-Acetamino-phenoxyessigsäure.

3-Chloracetamino-phenol $C_8H_8O_2NCl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-phenol und Chloressigsäureanhydrid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 132). Aus 3-Amino-phenol und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung unter Kühlung (J., H., *Am. Soc.* 39, 1442). — Fast farblose Platten

(aus Wasser). F: 134,5—136° (korr.). Schwer löslich in Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

3-Acetamino-phenol-methyläther, Essigsäure-m-anisidid, Acet-m-anisidid $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 416)*. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* 89, 927; REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1538). — Liefert bei der Nitrierung je nach den Reaktionsbedingungen 2-Nitro-3-acetamino-anisol, 4-Nitro-3-acetamino-anisol, 6-Nitro-3-acetamino-anisol, 2.4-Dinitro-3-acetamino-anisol, 2.6-Dinitro-3-acetamino-anisol und 4.6-Dinitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4071; M., ST.).

3-Chloracetamino-phenol-methyläther, Chloressigsäure-m-anisidid $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Anisidin und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1452). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90,5—91,5° (korr.). Leicht löslich außer in Ligroin und Wasser.

3-Acetamino-phenol-äthyläther, Essigsäure-m-phenetidid, Acet-m-phenetidid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 416)*. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol und Äthylbromid in alkoh. Natronlauge (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 17, 407). — Liefert bei der Nitrierung 4-Nitro-3-acetamino-phenetol, 6-Nitro-3-acetamino-phenetol und 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol (R., L., *Bl.* [4] 19, 252, 256).

3-Chloracetamino-phenol-äthyläther, Chloressigsäure-m-phenetidid $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Phenetidin und Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1452). — Nadeln (aus Toluol). F: 125,5—126,5°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und siedendem Toluol, etwas weniger in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in siedendem Wasser.

[3-Acetamino-phenyl]-acetat, O.N-Diacetyl-[3-amino-phenol] $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 416)*. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat auf 160°, neben [3-Diacetamino-phenyl]-acetat (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4067). — Liefert bei der Nitrierung je nach den Reaktionsbedingungen 4-Nitro-3-acetamino-phenol, 6-Nitro-3-acetamino-phenol, O.N-Diacetyl-[6-nitro-3-amino-phenol] oder O.N-Diacetyl-[4.6-dinitro-3-amino-phenol] (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* 89, 924; R., W.; R., *B.* 47, 2217).

3-Acetamino-phenoxyessigsäure, 3-Acetamino-phenylätherglykolsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Acetamino-phenol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 465). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 170,5—172,5°. Die wasserfreie Verbindung ist leicht löslich in Methanol und siedendem Eisessig, löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig löslich in siedendem Toluol.

3-Chloracetamino-phenoxyessigsäure, 3-Chloracetamino-phenylätherglykolsäure $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-phenoxyessigsäure und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung bei 0° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 466). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 159° bis 162°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser.

3-Chloracetamino-phenoxyessigsäureamid, 3-Chloracetamino-phenylätherglykolsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-phenoxyessigsäureamid und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2423). — Blättchen (aus Eisessig). F: 235° bis 238°. Schwer löslich.

[3-Diacetylamino-phenyl]-acetat, O.N.N-Triacetyl-[3-amino-phenol] $C_{12}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat auf 160°, neben [3-Acetamino-phenyl]-acetat (Hauptprodukt) (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4067). — Nadeln (aus Toluol). F: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Geht spontan in [3-Acetamino-phenyl]-acetat über.

3-[2-Nitroso-benzamino]-phenol, 2-Nitroso-benzoesäure-[3-oxy-anilid] $C_{13}H_{10}O_3N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* In geringer Menge beim Belichten einer Lösung von 3-[2-Nitro-benzalamino]-phenol in Benzol mit Sonnenlicht (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1921). — Schmilzt nicht unterhalb 200°.

3-Benzamino-phenol-äthyläther, Benzoesäure-m-phenetidid, Benz-m-phenetidid $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 103° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 17, 408). Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Wasser.

O.N-Dibenzoyl-[3-methylamino-phenol] $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Methylamino-phenol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BIEHRINGER, TANZEN, *Ch. Z.* **36**, 389). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich.

3 - Phenylchloracetamino - phenol, Phenylchloressigsäure - [3 - oxy - anilid] $C_{14}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-phenol und Phenylchloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1445). — Krystalle (aus Toluol). F: 157—158° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Eisessig. Die gelbe Lösung in verd. Natronlauge wird beim Kochen vorübergehend rot.

N-Phenyl-N'-[3-oxy-phenyl]-oxamid $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* In geringer Menge durch Erhitzen von Oxanilsäureäthylester mit 3-Amino-phenol auf 150—160° (SUIDA, *M.* **32**, 216). — Schwach pfirsichrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 246°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Benzol und heißem Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit siedender alkoholischer Kalilauge Anilin, 3-Amino-phenol, Oxanilsäure und [3-Oxy-phenyl]-oxamidsäure. Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine rote Färbung.

3-Oxy-carbanilsäureäthylester, [3-Oxy-phenyl]-urethan $C_9H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Amino-phenol und Chlorameisensäureäthylester in Essigester (BAUER, *B.* **48**, 1580). — Krystalle (aus Benzol). F: 97°. — Liefert bei längerem Erhitzen mit ca. 83%iger Arsensäure-Lösung auf dem Wasserbad 4-Carbäthoxyamino-2-oxy-phenylarsinsäure (Syst. No. 2325).

[3-Benzoyloxy-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Oxy-phenyl]-harnstoff und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung mit Kältemischung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1447). — Platten (aus 95%igem Alkohol). F: ca. 183—184° (korr.). Sehr leicht löslich in siedendem 95%igem Alkohol, löslich in Aceton und siedendem Wasser.

N-[3-Benzoyloxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Benzoyloxy-phenyl]-harnstoff mit Chloracetylchlorid und Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1447). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 188—189,5° (geringe Zersetzung). Löslich in siedendem Eisessig.

[3-Cinnamoyloxy-phenyl]-harnstoff $C_{16}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [3-Oxy-phenyl]-harnstoff in Natronlauge und Zimtsäurechlorid in Äther (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 224107; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 1107). — F: 204—205°.

3-p-Toluolsulfamino-phenol, p-Toluolsulfonsäure-[3-oxy-anilid] $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 419)*. Zur Bildung vgl. REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1538. — F: 158° (R., WIDMER, *B.* **46**, 4067). Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Wasser.

3 - p - Toluolsulfamino - phenol - methyläther, p - Toluolsulfonsäure - m - anisidid $C_{14}H_{15}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von m-Anisidin mit p-Toluolsulfochlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1539). — Nadeln. F: 68°. Sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Benzol.

3 - p - Toluolsulfamino - phenol - äthyläther, p - Toluolsulfonsäure - m - phenetidid $C_{15}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). F: 157° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **17**, 408). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Wasser, schwer in Ligroin.

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-m-phenetidid $C_{15}H_{16}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Eisessig). F: 88° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **17**, 408), 83° (R., L., *C.* **1916** I, 1143). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther, Ligroin und Wasser.

3-p-Toluolsulfamino-phenylacetat $C_{15}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-p-Toluolsulfamino-phenol durch Einw. von Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4067). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

[3-p-Toluolsulfamino-phenyl]-p-toluolsulfonat, O.N-Di-p-toluolsulfonyl-[3-amino-phenol] $C_{20}H_{19}O_5NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-phenol und p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4067). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Nitrieren O.N-Di-p-toluolsulfonyl-[4.6-dinitro-3-amino-phenol] (R., W.; BELL, *Soc.* **1931**, 2344, 2352).

Substitutionsprodukte des 3-Amino-phenols.

4.6-Dichlor-3-amino-phenol $C_6H_5ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol durch Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 461). — Unangenehm riechende cremefarbene Prismen (aus Wasser). F: 135—136°. Sehr leicht löslich in Aceton und Äther, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4.6-Dichlor-3-amino-phenol-methyläther, 4.6-Dichlor-3-amino-anisol $C_7H_7ONCl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-acetamino-anisol durch Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 462). — Charakteristisch riechende Krystalle (aus Ligroin). F: 50,5—51,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Wasser.

4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol $C_8H_7O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 3-Acetamino-phenol in Eisessig bei 15—20°, neben 2.4.6-Trichlor-3-acetamino-phenol (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 460). — Nadeln (aus Eisessig). F: 233—236°. Löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in siedendem Chloroform und Eisessig, sehr wenig in siedendem Wasser.

4.6-Dichlor-3-chloracetamino-phenol $C_8H_6O_2NCl_3 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-amino-phenol und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 461). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 185,5—186,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther und heißem Chloroform, schwer löslich in Eisessig und Toluol in der Kälte.

4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol-methyläther, 4.6-Dichlor-3-acetamino-anisol $C_9H_9O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol und Dimethylsulfat in Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 462). — Nadeln (aus Toluol). F: 157,5—159,0°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther und Benzol, weniger löslich in Alkohol und Toluol, sehr wenig in siedendem Wasser.

2.4.6-Trichlor-3-amino-phenol $C_6H_4ONCl_3 = H_2N\cdot C_6HCl_3\cdot OH$ *(S. 420)*. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-acetamino-phenol durch Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 464). — Riecht bromähnlich. — F: 95—96°.

2.4.6-Trichlor-3-acetamino-phenol $C_8H_6O_2NCl_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HCl_3\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die Lösung von 3-Acetamino-phenol in Eisessig bei 15—20°, neben 4.6-Dichlor-3-acetamino-phenol (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 463). — Graue Tafeln mit 0,5 H_2O (aus Alkohol + Essigsäure), Nadeln (aus Toluol). Schmilzt wasserfrei bei 185—186,5°. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer löslich in siedendem Toluol und Chloroform. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

6-Brom-3-acetamino-phenol $C_8H_8O_2NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$ *(S. 420)*. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol und 1 Mol Brom in Eisessig unter Eiskühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 464). — F: 209—213°.

6-Brom-3-chloracetamino-phenol $C_8H_7O_2NClBr = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-3-amino-phenol und Chloracetylchlorid in Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung unterhalb 10° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 464). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191—193°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig, schwer in siedendem Wasser, Chloroform, kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

2.4.6-Tribrom-3-amino-phenol $C_6H_4ONBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot OH$ *(S. 421)*. *B.* In sehr geringer Menge bei der Reduktion von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenol mit Eisen und Essigsäure (BAMBERGER, *B.* **48**, 1355). — F: 119°.

6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol-äthyläther, 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenetol $C_{12}H_{18}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(NO)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus

Diäthyl-m-phenetidin durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 300253; *C.* 1917 II, 579; *Frdl.* 13, 360; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Das Hydrochlorid liefert bei der Kondensation mit 3-Diäthylamino-phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid in Alkohol ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das 2.7-Bis-diäthyl-amino-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4367) entspricht.

$(C_2H_5)_2N \cdot$ [NH, O] $\cdot N(C_2H_5)_2$

2-Nitro-3-amino-phenol-methyläther, 2-Nitro-3-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-3-acetamino-anisol durch Verseifung mit verd. Salzsäure (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4073). — Citronengelbe Nadeln. F: 143°.

2-Nitro-3-acetamino-phenol-methyläther, 2-Nitro-3-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In sehr geringer Menge aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) in Eisessig, neben 4-Nitro-3-acetamino-anisol und 6-Nitro-3-acetamino-anisol; Trennung der drei Isomeren durch Kochen mit Ligroin, in dem nur 4-Nitro-3-acetamino-anisol löslich ist; 2-Nitro-3-acetamino-anisol trennt man von dem leichter löslichen 6-Nitro-3-acetamino-anisol durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4073). — Braunes Krystallpulver. F: 265°. Sublimierbar. Löslich in Alkohol und Benzol.

4-Nitro-3-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 421)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1311.

4-Nitro-3-amino-phenol-methyläther, 4-Nitro-3-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 421)*. *B.* Aus 4-Nitro-3-acetamino-anisol durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4072).

4-Nitro-3-amino-phenol-äthyläther, 4-Nitro-3-amino-phenetol $C_8H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen von 4-Nitro-3-acetamino-phenetol mit konz. Schwefelsäure oder mit Salzsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 19, 255). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—106°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

4-Nitro-3-acetamino-phenol $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 422)*. *B.* Aus 4-Nitro-3-acetamino-phenetol durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Toluol (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 19, 255).

4-Nitro-3-acetamino-phenol-methyläther, 4-Nitro-3-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 422)*. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) bei 65°, neben 6-Nitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4071). Vgl. auch 2-Nitro-3-acetamino-anisol (s. o.). — F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Ligroin.

4-Nitro-3-acetamino-phenol-äthyläther, 4-Nitro-3-acetamino-phenetol $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 6-Nitro-3-acetamino-phenetol, wenn man zu einer Lösung von 2 Tln. 3-Acetamino-phenol-äthyläther in 10 Tln. Acetanhydrid allmählich 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) bei 5—10° hinzugibt; die beiden isomeren Nitroverbindungen entstehen auch aus 3-Acetamino-phenol-äthyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4 oder 1,5) in Eisessig zuerst bei 0—5°, dann bei 30° oder durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 19, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Löslich in siedendem Ligroin, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Verseifung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure oder heißer Salzsäure 4-Nitro-3-amino-phenetol, beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Toluol 4-Nitro-3-acetamino-phenol. Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol.

5-Nitro-3-amino-phenol-methyläther, 5-Nitro-3-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 422)*. F: 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 222062; *C.* 1910 I, 2001; *Frdl.* 10, 930). — Die Diazoverbindung gibt mit β-Naphthol einen gelben Azofarbstoff.

6-Nitro-3-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ *(S. 422)*. *B.* Durch Erhitzen von 6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unter Druck auf 135°, neben 6-Nitro-3-amino-anisol (Höchster Farbw., D. R. P. 285638; *C.* 1915 II, 511; *Frdl.* 12, 164). — F: 162° (H. F.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1310.

6-Nitro-3-amino-phenol-methyläther, 6-Nitro-3-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-anisol durch Verseifen mit 5%iger Salzsäure

(REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4072). Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unter Druck auf 135°, neben 6-Nitro-3-amino-phenol (Höchster Farbw., D. R. P. 285638; *C.* 1915 II, 511; *Frdl.* 12, 164). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (H. F.), 169° (R., W.). Leicht sublimierbar. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

6-Nitro-3-amino-phenol-äthyläther, 6-Nitro-3-amino-phenetol $C_8H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifen von 6-Nitro-3-acetamino-phenetol mit heißer $15^0/_0$iger Salzsäure (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 19, 256). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Verkochen 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther.

6-Nitro-3-acetamino-phenol $C_8H_8O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ *(S. 423)*. *B.* Zur Bildung aus O.N-Diacetyl-[3-amino-phenol] vgl. MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 105, 977 Anm.; REVERDIN, *B.* 47, 2217. Aus O.N-Diacetyl-[6-nitro-3-amino-phenol] durch Erwärmen mit Sodalösung (R., WIDMER, *B.* 46, 4068). — F: 220—221° (R., *B.* 47, 2217).

6 - Nitro - 3 - acetamino - phenol - methyläther, 6 - Nitro - 3 - acetamino - anisol $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,40) bei 65°, neben 4-Nitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4071). Vgl. a. 2-Nitro-3-acetamino-anisol. — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, unlöslich in Ligroin.

6 - Nitro - 3 - acetamino - phenol - äthyläther, 6 - Nitro - 3 - acetamino - phenetol $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* s. bei 4-Nitro-3-acetamino-phenetol. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 147° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] 19, 253, 255). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol.

[6-Nitro-3-acetamino-phenyl]-acetat, O.N-Diacetyl-[6-nitro-3-amino-phenol] $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Diacetyl-3-amino-phenol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 4° (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4068). — Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure). F: 149° (R., *B.* 47, 2217). Löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser.

2.4-Dinitro-3-amino-phenol $C_6H_5O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der im *Hptw.* *(S. 424)* als 2.6-Dinitro-3-amino-phenol registrierten Verbindung von LIPPMANN, FLEISSNER (*M.* 7, 95) zu; vgl. dazu REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4070; BAMBERGER, *B.* 49, 1257; BORSCHE, FESKE, *B.* 61, 697; HELLER, *J. pr.* [2] 129, 238.

2.4 - Dinitro - 3 - amino - phenol - methyläther, 2.4 - Dinitro - 3 - amino - anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 423)*. *B.* Aus 2.4-Dinitro-3-acetamino-anisol durch Verseifen mit verd. Schwefelsäure (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4074). — F: 157°[1]).

2.4-Dinitro-3-dimethylamino-phenol $C_8H_9O_5N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. Diese Konstitution kommt wahrscheinlich der im *Hptw.* *(S. 424)* als 2.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol registrierten Verbindung von LIPPMANN, FLEISSNER (*M.* 6, 808) zu; s. o. bei 2.4-Dinitro-3-amino-phenol.

2.4-Dinitro-3-acetamino-phenol-methyläther, 2.4-Dinitro-3-acetamino-anisol $C_9H_9O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid bei höchstens 10°, neben 4.6-Dinitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4074). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 202°. Löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. Sublimiert leicht.

2.6-Dinitro-3-amino-phenol $C_6H_5O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 424)*. Dem Präparat von LIPPMANN, FLEISSNER (*M.* 7, 95) kommt wahrscheinlich die Konstitution des 2.4-Dinitro-3-amino-phenols zu ((REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4070; vgl. a. BAMBERGER, *B.* 49, 1257; BORSCHE, FESKE, *B.* 61, 697; HELLER, *J. pr.* [2] 129, 238).

2.6-Dinitro-3-amino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-3-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-acetamino-anisol durch Verseifen mit siedender verdünnter Salzsäure (REVERDIN, WIDMER, *B.* 46, 4075). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 146°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

2.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol $C_8H_9O_5N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 424)*. Zur Konstitution des Präparats von LIPPMANN, FLEISSNER (*M.* 6, 808) vgl. den Artikel 2.6-Dinitro-3-amino-phenol.

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

2.6-Dinitro-3-acetamino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-3-acetamino-anisol $C_9H_9O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-phenol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid unterhalb 0°, neben 2.4-Dinitro-3-acetamino-anisol und 4.6-Dinitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4075). — Nadeln (aus Wasser). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Wasser. Sublimiert leicht.

4.6-Dinitro-3-amino-phenol $C_6H_5O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 424)*. *B.* Durch Verseifen von 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol mit heißer konzentrierter Schwefelsäure, neben 4.6-Dinitro-3-amino-phenetol (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **19**, 258). — F: 231° (R., L.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1311.

4.6 - Dinitro - 3 - amino - phenol - äthyläther, 4.6 - Dinitro - 3 - amino - phenetol $C_8H_9O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4.6-Difluor-1.3-dinitro-benzol (SWARTS, *R.* **35**, 161). Durch Verseifen von 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol mit siedender Salzsäure oder kalter konzentrierter Schwefelsäure (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **19**, 258). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170° (R., L.), 169° (S.). Löslich in 20 Tln. siedendem und in 100 Tln. kaltem Toluol; ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther (S.).

4.6-Dinitro-3-methylamino-phenol $C_7H_7O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-anisol oder 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (REVERDIN, DE LUC, *B.* **46**, 57; R., *Bl.* [4] **17**, 194). — Gelbliche Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 182°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) eine bei 173° schmelzende Verbindung.

4.6-Dinitro-3-methylamino-phenol-methyläther, 4.6-Dinitro-3-methylamino-anisol $C_8H_9O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 424)*. *B.* In geringer Menge aus Dimethyl-m-anisidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in der Wärme (REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1543; vgl. a. *B.* **46**, 59). — F: 199—200°.

4.6 - Dinitro - 3 - methylamino - phenol - äthyläther, 4.6-Dinitro-3-methylamino-phenetol $C_9H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenetol durch Einw. von siedender verdünnter Salzsäure (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 194). Aus 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol durch Kochen mit Phenol (R.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

4.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol $C_8H_9O_5N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-phenol durch Erhitzen mit Dimethylamin in Alkohol auf 130° (BORSCHE, *B.* **50**, 1353). Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-dimethylanilin durch Erhitzen mit Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid auf 190° (B., *B.* **50**, 1352). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

4.6 - Dinitro - 3 - dimethylamino - phenol - methyläther, 4.6 - Dinitro - 3 - dimethylamino-anisol $C_9H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-m-anisidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig in der Kälte (REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1543). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 198°.

4.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-phenetol $C_{10}H_{13}O_5N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyl-m-phenetidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig in der Kälte (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 193). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 172°.

4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenol $C_8H_9O_5N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenetol durch Verseifen mit heißer alkoholischer Kalilauge (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 282). — Gelbe Nadeln. F: 128—129°. Löslich in siedendem Wasser. — Bariumsalz. Braune, schwer lösliche Nadeln.

4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenetol $C_{10}H_{13}O_5N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthyl-m-phenetidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 65—70° (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 281). Aus 4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenetol durch Kochen mit Phenol (R.). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

4.6 - Dinitro - 3 - diäthylamino - phenol - äthyläther, 4.6-Dinitro-3-diäthylamino-phenetol $C_{12}H_{17}O_5N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthyl-m-phenetidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei ca. 10° (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 280). — Citronengelbe Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 94°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) in Essigsäureanhydrid 4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenetol.

4.6 - Dinitro - 3 - anilino - phenol, 4.6 - Dinitro - 3 - oxy - diphenylamin $C_{12}H_9O_5N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-diphenylamin durch Einw. von

Natriumacetat und käuflichem (wasserhaltigem) Acetamid bei 175° (BORSCHE, *B.* **50**, 1354). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Mäßig löslich in siedendem Alkohol.

4.6-Dinitro-3-anilino-diphenyläther, 4.6-Dinitro-3-phenoxy-diphenylamin $C_{18}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2.4-dinitro-diphenyläther durch Erwärmen mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, *B.* **50**, 1352). — Orangerote Rhomben (aus Chloroform + Alkohol). F: 151,5°.

4.6-Dinitro-3-acetamino-phenol-methyläther, 4.6-Dinitro-3-acetamino-anisol $C_9H_9O_6N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 425)*. *B.* Aus Acet-m-anisidid durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Essigsäureanhydrid bei höchstens 10°, neben 2.4-Dinitro-3-acetamino-anisol (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4074). — Schwer löslich in Wasser.

4.6-Dinitro-3-acetamino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenetol $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acet-m-phenetidid durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Acetanhydrid bei ca. 5° (REVERDIN, LOKIETEK, *Bl.* [4] **19**, 256). Aus 4-Nitro-3-acetamino-phenetol und 6-Nitro-3-acetamino-phenetol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 10° (R., L.). — Nahezu farblose Nadeln (aus Aceton oder Benzol). F: 125°. Weniger löslich in Alkohol als 4-Nitro-3-acetamino-phenetol und 6-Nitro-3-acetamino-phenetol. — Wird durch siedende Salzsäure oder kalte konzentrierte Schwefelsäure zu 4.6-Dinitro-3-amino-phenetol verseift. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4.6-Dinitro-3-amino-phenetol und 4.6-Dinitro-3-amino-phenol.

[4.6-Dinitro-3-acetamino-phenyl]-acetat, O.N-Diacetyl-[4.6-dinitro-3-amino-phenol] $C_{10}H_9O_7N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Diacetyl-[3-amino-phenol] durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid unter Kühlung (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4069). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 157°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit Sodalösung 4.6-Dinitro-3-acetamino-phenol, mit warmer konzentrierter Schwefelsäure 4.6-Dinitro-3-amino-phenol.

[4.6-Dinitro-3-benzamino-phenyl]-benzoat, O.N-Dibenzoyl-[4.6-dinitro-3-amino-phenol] $C_{20}H_{13}O_7N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus O.N-Dibenzoyl-[3-amino-phenol] durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei 40° (REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4070). — Krystallpulver. F: 70—72°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure 4.6-Dinitro-3-amino-phenol.

[4.6-Dinitro-3-p-toluolsulfamino-phenyl]-p-toluolsulfonat, O.N-Di-p-toluolsulfonyl-[4.6-dinitro-3-amino-phenol] $C_{20}H_{17}O_9N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus O.N-Di-p-toluolsulfonyl-[3-amino-phenol] durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig auf dem Wasserbad (BELL, *Soc.* **1931**, 2344, 2352; vgl. REVERDIN, WIDMER, *B.* **46**, 4071). — Gelbliche Nadeln. F: 158° (B.).

4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenol-methyläther, 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-anisol, N-Methyl-N-[4.6-dinitro-3-methoxy-phenyl]-nitrosamin $C_8H_8O_6N_4 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-m-anisidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig, zuerst in der Kälte, dann bei ca. 70° (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 195). — Citronengelbe Nadeln. Erweicht bei 115°, schmilzt etwas höher.

4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenetol, N-Methyl-N-[4.6-dinitro-3-äthoxy-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{10}O_6N_4 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyl-m-phenetidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig, zuerst in der Kälte, dann bei 70° (REVERDIN, *Bl.* [4] **17**, 192). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 113—114°. — Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid auf dem Wasserbad 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol. Beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man 4.6-Dinitro-3-methylamino-phenetol.

4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenol-methyläther, 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-anisol, N-Methyl-N-[4.6-dinitro-3-methoxy-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_7N_4 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-anisol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid zuerst bei 0—10°, dann bei Zimmertemperatur (REVERDIN, DE LUC, *B.* **47**, 1543). In geringer Menge aus Dimethyl-m-anisidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig in der Kälte (R., DE L.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Phenol 4.6-Dinitro-3-methylamino-anisol. Beim Erwärmen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad erhält man 4.6-Dinitro-3-methylamino-phenol und andere Produkte (R., DE L., *B.* **47**, 1544; **48**, 57).

4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-methylnitramino-phenetol, N-Methyl-N-[4.6-dinitro-3-äthoxy-phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_7N_4 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyl-m-phenetidin durch Einw.

von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid bei 20° (REVERDIN, *Bl.* [4] 17, 193). Aus 4.6-Dinitro-3-methylnitrosamino-phenetol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid bei 100° (R.). — Prismen. F: 137—138°. — Liefert beim Kochen mit Phenol 4.6-Dinitro-3-methylamino-phenetol, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.6-Dinitro-3-methylamino-phenol.

4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenol-äthyläther, 4.6-Dinitro-3-äthylnitramino-phenetol, N-Äthyl-N-[4.6-dinitro-3-äthoxy-phenyl]-nitramin $C_{10}H_{12}O_7N_4$ = $O_2N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diäthyl-m-phenetidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid bei 60—70° (REVERDIN, *Bl.* [4] 17, 281). Aus 4.6-Dinitro-3-diäthylamino-phenetol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid (R.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 112°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenol, beim Kochen mit Phenol 4.6-Dinitro-3-äthylamino-phenetol.

2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol $C_6H_4O_7N_4$ = $H_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$ *(S. 425)*. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-anilin durch Kochen mit Wasser oder wäßr. Aceton (FLÜRSCHEIM, *C.* 1913 II, 629; VAN DUIN, VAN LENNEP, *R.* 37, 116) oder durch Behandeln mit wäßr. Aceton in Gegenwart von Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur (F., D. R. P. 243079; *C.* 1912 I, 620; *Frdl.* 10, 131). Das Ammoniumsalz entsteht durch Erhitzen von 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° (VAN D., *R.* 38, 91). — Gelbe Krystalle. F: 174—175° (F.), 175° (BLANKSMA, *B.* 47, 687), 178—179° (v. D., v. L.), 180° (korr.) (v. D.). — $NH_4C_6H_3O_7N_4$. Zersetzt sich bei 248° (korr.) (v. D.).

2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol-methyläther, 2.4.6-Trinitro-3-amino-anisol $C_7H_6O_7N_4$ = $H_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-anilin durch Kochen mit Methanol (FLÜRSCHEIM, *C.* 1913 II, 629). — Citronengelbe Krystalle. F: 131°.

2.4.6-Trinitro-3-amino-phenol-äthyläther, 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenetol $C_8H_8O_7N_4$ = $H_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-anilin durch Kochen mit absol. Alkohol (FLÜRSCHEIM, *C.* 1913 II, 629). — Blaßgelbe Krystalle. F: 107—108°.

2.4.6-Trinitro-3-äthylamino-phenol $C_8H_8O_7N_4$ = $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetranitro-phenol oder 3-Chlor-2.4.6-trinitro-phenol durch Umsetzen mit Äthylamin in Alkohol (BLANKSMA, *R.* 21, 260). — F: 115°.

2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol, N-Methyl-N-[2.4.6-trinitro-3-oxy-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_9N_5$ = $O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$ *(S. 425)*. *B.* Das Diisopropylaminsalz entsteht aus N-Methyl-N-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin und Diisopropylamin in wäßr. Lösung (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* 22 [1913], 298). — Geschwindigkeit der Oxydation durch Permanganat: HINSHELWOOD, *Soc.* 115, 1185. Beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 100° entsteht das Ammoniumsalz des 2.4.6-Trinitro-3-amino-phenols (VAN DUIN, *R.* 38, 91). — Ammoniumsalz. F: 108° (v. R., SCH.). — Dimethylaminsalz. F: 183° (v. R., SCH.). — Äthylaminsalz. F: 179° (v. R., SCH.). — Diisopropylaminsalz. F: 147,5° (v. R., SCH.).

2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-phenol-methyläther, 2.4.6-Trinitro-3-methylnitramino-anisol, N-Methyl-N-[2.4.6-trinitro-3-methoxy-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_9N_5$ = $O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 425)*. *B.* In geringer Menge aus Dimethyl-m-anisidin durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 0—10° (REVERDIN, DE LUC, *B.* 47, 1543). Aus 4.6-Dinitro-3-dimethylamino-anisol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid zuerst bei 0—10°, dann bei Zimmertemperatur (R., DE L.). — Wird durch Kochen mit verd. Methanol oder wasserhaltigem Aceton verseift (VAN DUIN, *R.* 38, 100).

2.4.6-Trinitro-3-äthylnitramino-phenol, N-Äthyl-N-[2.4.6-trinitro-3-oxy-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_9N_5$ = $O_2N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von N-Äthyl-N-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin mit Wasser (VAN ROMBURGH, SCHEPERS, *Akad. Amsterdam Versl.* 22 [1913], 300). Aus 2.4.6-Trinitro-3-äthylamino-phenol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* 21, 260). — F: 105° (v. R., SCH.), 106° (Zers.) (B.).

Schwefelanalogon des 3-Amino-phenols und seine Derivate.

3-Amino-thiophenol, 3-Amino-phenylmercaptan C_6H_7NS = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot SH$ *(S. 425)*. *B.* Aus 3-Nitro-1-rhodan-benzol durch elektrolytische Reduktion in 7n-alkoholischer Salzsäure an einer Bleikathode (FICHTER, SCHONLAU, *B.* 48, 1150). Aus dem Hydrochlorid des 3.3'-Diamino-diphenyldisulfids durch Reduktion mit Natriumsulfid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 778). — Kp_{16}: 180—190° (Z., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Benzin (Z., M.). — Wird in alkoholisch-salzsaurer Lösung beim Aufbewahren (F., SCH.) oder durch Eisenchlorid (Z., M.; F., SCH.) zu 3.3'-Diamino-diphenyldisulfid oxydiert. Liefert mit Benzaldehyd in Alkohol Benzaldehyd-bis-[3-benzalamino-phenylmercaptal] (Z., M.).

Methyl-[3-amino-phenyl]-sulfid, 3-Amino-thioanisol $C_7H_9NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Acetamino-thioanisol durch Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 779). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 163—165°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin. — $C_7H_9NS + HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Methyl-[3-amino-phenyl]-sulfoxyd $C_7H_9ONS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3-acetamino-phenyl]-sulfoxyd durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 781). — Blättchen (aus Chloroform + Benzin). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, weniger löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzin.

Methyl-[3-amino-phenyl]-sulfon $C_7H_9O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Methyl-[3-acetamino-phenyl]-sulfon durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbad (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 782). — Krystalle (aus Wasser). F: 72°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Benzin.

3.3'-Diamino-diphenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 426)*. *B.* Das Sulfat entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in alkoh. Schwefelsäure an einer Bleikathode (FICHTER, TAMM, *B.* **43**, 3037). Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Amino-thiophenol in alkoholisch-salzsaurer Lösung beim Aufbewahren oder beim Oxydieren mit Eisenchlorid (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1151; ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 778). Das Hydrochlorid entsteht aus 3.3'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol (Z., M., *B.* **46** .784). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 52° (Z., M.), 59—60° (F., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (Z., M.). — $C_{12}H_{12}N_2S_2 + 2\,HCl$. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Z., M.).

Methyl-[3-dimethylamino-phenyl]-sulfid, 3-Dimethylamino-thioanisol $C_9H_{13}NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethyl-[3-methylmercapto-phenyl]-ammoniumjodid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt im Vakuum (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 781). — Gelbliches Öl. Kp_{16}: 165—167°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in der Kälte 6-Nitroso-3-dimethylamino-thioanisol (Z., M., *B.* **46**, 1778).

3.3'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid $C_{16}H_{20}N_2S_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid-bis-jodmethylat unter vermindertem Druck (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 785). — Öl. Kp_{16}: 162—166°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Trimethyl-[3-methylmercapto-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ONS = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Acetamino-thioanisol durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 780). — Hygroskopische gelbliche Krystalle. Zersetzt sich in Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbad. — Chlorid $C_{10}H_{16}SN \cdot Cl$. Hygroskopische Nadeln (aus Chloroform + Benzin). Leicht löslich in Methanol. — Jodid $C_{10}H_{16}SN \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 183—185° (Zers.). Leicht löslich in Methanol. — $C_{10}H_{16}SN \cdot I + I_2$. Violette Kryställchen (aus Methanol). Ziemlich leicht löslich in heißem Methanol, weniger löslich in Alkohol. — $C_{10}H_{16}SN \cdot I + 2I_2$. Dunkelviolette Blättchen. Löslich in heißem Methanol.

3.3'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid-bis-hydroxymethylat $C_{18}H_{28}O_2N_2S_2 = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Dijodid $C_{18}H_{26}N_2S_2I_2$. *B.* Aus 3.3'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 785). Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 185—186° (unter Abspaltung von Methyljodid). Leicht löslich in heißem Alkohol.

Benzaldehyd-bis-[3-benzalamino-phenylmercaptal] $C_{33}H_{26}N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Amino-phenylmercaptan und Benzaldehyd in alkoh. Lösung (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 779). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol. — Spaltet beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren Benzaldehyd ab.

Methyl-[3-acetamino-phenyl]-sulfid, 3-Acetamino-thioanisol $C_9H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid durch Kochen mit Natriumsulfid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgendes Behandeln mit Dimethylsulfat (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 779). — Nadeln (aus Wasser). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Bei der Einw. von Chlor auf die Lösung in Chloroform entsteht Trichlormethyl-[4.6(?)-dichlor-3-acetamino-phenyl]-sulfid. Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf dem Wasserbad erhält man Trimethyl-[3-methylmercapto-phenyl]-ammoniumjodid.

Methyl-[3-acetamino-phenyl]-sulfoxyd $C_9H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-thioanisol durch eintägige Einw. von 1 Mol Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in der Kälte (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 782). — Nadeln (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger in Benzol.

Methyl-[3-acetamino-phenyl]-sulfon $C_9H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-thioanisol durch mehrwöchiges Aufbewahren oder 2-stdg. Erwärmen mit 2 Mol Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 782). — Nädelchen (aus Chloroform + Benzin). F: 137°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol.

S.N-Diacetyl-[3-amino-thiophenol], S.N-Diacetyl-[3-amino-phenylmercaptan] $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat auf 3-Amino-thiophenol (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 778). — Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 97°. Leicht löslich außer in Benzin und Chloroform.

3-Acetamino-phenylmercaptoessigsäure, S-[3-Acetamino-phenyl]-thioglykolsäure $C_{10}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man setzt diazotiertes N-Acetyl-m-phenylendiamin mit Kaliumxanthogenat um, verseift den Xanthogensäureester mit alkoh. Sodalösung und behandelt das Reaktionsprodukt mit Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 244615; *C.* **1912** I, 963; *Frdl.* **10**, 506). — Gelbliches Krystallpulver (aus Wasser). — Gibt mit Chlorsulfonsäure einen braunen Küpenfarbstoff.

3.3'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Man reduziert 3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und Alkohol bei 30—35° und behandelt das hierbei entstehende Reaktionsgemisch mit Eisenchlorid (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 784). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210° (Z., M.), 213° (FICHTER, SCHONLAU, *B.* **48**, 1151). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Benzol (Z., M.).

4.6(?)-Dichlor-3-acetamino-thiophenol, 4.6(?)-Dichlor-3-acetamino-phenylmercaptan $C_8H_7ONCl_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot SH$. *B.* Aus Trichlormethyl-[4.6(?)-dichlor-3-acetamino-phenyl]-sulfid durch Erhitzen mit Anilin (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 780). — F: 152°.

Trichlormethyl-[4.6(?)-dichlor-3-acetamino-phenyl]-sulfid $C_9H_6ONCl_5S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot S \cdot CCl_3$. *B.* Aus 3-Acetamino-thioanisol durch Einw. von Chlor in Chloroform (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 780). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 160°. Leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Benzin. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und 4.6(?)-Dichlor-3-acetamino-thiophenol.

Methyl-[6-nitroso-3-dimethylamino-phenyl]-sulfid, 6-Nitroso-3-dimethylamino-thioanisol $C_9H_{12}ON_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3-Dimethylamino-thioanisol durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in der Kälte (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 1778). — Gelbe wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol), grüne Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 143° zu einer blauen Flüssigkeit. Leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge Methyl-[6-nitroso-3-oxy-phenyl]-sulfid (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 599). — $C_9H_{12}ON_2S + HCl$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

6.6'-Dinitroso-3.3'-bis-dimethylamino-diphenyldisulfid $C_{16}H_{18}O_2N_4S_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(NO) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.3'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid durch Einw. von Isoamylnitrit in Ameisensäure + Salzsäure (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 785). — Tiefgrüne Nädelchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol mit grüner Farbe. — Liefert bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak 2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol.

Derivate des Selenanalogons des 3-Amino-phenols.

3.3'-Diamino-diphenylselenid $C_{12}H_{12}N_2Se = (H_2N \cdot C_6H_4)_2Se$. *B.* Aus 3-Amino-phenylmagnesiumbromid und Selenbromür in siedendem Xylol (PIERONI, BALDUZZI, *G.* **45** II, 110). — Liefert mit Brom in Äther eine Verbindung $(H_2N \cdot C_6H_3Br)_2Se + 2HBr$(?) vom Schmelzpunkt 115—116°.

3.3'-Diamino-diphenyldiselenid $C_{12}H_{12}N_2Se_2 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Se-]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-diphenyldiselenid durch Reduktion mit Natriumsulfid in siedender Natronlauge (PYMAN, *Soc.* **115**, 171). Aus 3-Nitro-phenylselenocyanat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (P., *Soc.* **115**, 172). — $C_{12}H_{12}N_2Se_2 + 2HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 291—292° (korr.; Zers.).

3.3'-Bis-acetamino-diphenyldiselenid $C_{16}H_{16}O_2N_2Se_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Se-]_2$. *B.* Aus dem Bis-hydrochlorid des 3.3'-Diamino-diphenyldiselenids und Acetanhydrid in Äther (PYMAN, *Soc.* 115, 171). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 185—186° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) bei —6° bis —3° das Nitrat der 3-Acetamino-benzol-seleninsäure-(1) (Syst. No. 1928a).

4-Amino-phenol und seine Derivate.

4-Amino-1-oxy-benzol, 4-Amino-phenol, p-Amino-phenol $C_6H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$ (*S. 427*). *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitroso-phenol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 344) mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (CUSMANO, *R. A. L.* [5] 26 II, 87, 89) oder mit Eisen und Salzsäure (POMERANZ, D. R. P. 269542; *C.* 1914 I, 591; *Frdl.* 11, 149). Aus 4-Nitro-phenol bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (CU.), beim Leiten des Dampfes mit Wasserstoff über Kupfer bei 210—310° (BROWN, CARRICK, *Am. Soc.* 41, 439) oder beim Behandeln mit NaH_2PO_2 bei Gegenwart von schwammigem Kupfer in verd. Alkohol (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] 7, 956). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Oxy-azobenzol in alkoholisch-salzsaurer Lösung (PUXEDDU, *G.* 48 II, 28). Zur Bildung durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin vgl. noch BAMBERGER, *A.* 390, 132. Durch elektrolytische Reduktion von in verd. Schwefelsäure emulgiertem Nitrobenzol an einer Kupferkathode in Gegenwart von Blei oder an einer Bleikathode in Gegenwart von Wismut (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 295841; *C.* 1917 I, 295; *Frdl.* 13, 255). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol (ECKERT, *M.* 34, 1958). Geringe Mengen 4-Amino-phenol finden sich im Harn nach intravenöser Injektion von Salvarsan (SIEBURG, *H.* 97, 88). — Über die technische Darstellung von 4-Amino-phenol vgl. F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 348. — Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 409. F: 184—185° (Zers.) (PU.). Zerstäubungs-Elektrizität von Lösungen: CHRISTIANSEN, *Ann. Phys.* [4] 51, 542.

4-Amino-phenol gibt beim Erhitzen auf 200° in Gegenwart geringer Mengen Jod 4.4'-Dioxy-diphenylamin (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 24; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* 1912 I, 178; *Frdl.* 10, 180). Wird durch Silbernitrat-Lösung zu Chinon oxydiert (KROPF, *J. pr.* [2] 88, 73). Oxydation von 4-Amino-phenol durch Silbersalze in ammoniakalischer und in alkalischer Lösung und in Gegenwart von Sulfit: KR., *J. pr.* [2] 88, 74. {Bei der Einw. von Brom auf salzsaures 4-Amino-phenol entsteht Chinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 173}; WIELAND, *B.* 43, 717). 4-Amino-phenol gibt bei Bromierung mit 2 Mol Brom in Chloroform + Äther in der Kälte 3.5-Dibrom-4-amino-phenol (nachgewiesen durch Überführung in 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol) (FUCHS, *M.* 36, 337). Gibt mit Königswasser Chloranil und Chlortrinitromethan (DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* 38, 1817). Einw. von 4-Amino-phenol auf Aluminium: BASF, D. R. P. 287601; *C.* 1915 II, 992; *Frdl.* 12, 123. Durch Oxydation eines in Natronlauge gelösten Gemisches von 4-Amino-phenol und α-Naphthol mit der berechneten Menge Natriumhypochlorit-Lösung erhält man Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-naphthyl-(1)-imid] (S. 144) (HELLER, *A.* 418, 268); oxydiert man das in sehr verd. Natronlauge gelöste Gemisch durch Einblasen von Luft, so erhält man 4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) (S. 145) (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3445). 4-Amino-phenol liefert mit 2 Mol Naphthochinon-(1.4) in siedendem Alkohol 2-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 373). Verhalten von 4-Amino-phenol gegen Kohlendioxyd: SULZE, *C.* 1911 I, 550. Durch Kondensation von 4-Amino-phenol mit Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) und nachfolgende Behandlung mit Chlorsulfonsäure erhält man einen Farbstoff, der chromgebeizte Wolle tief braun färbt (CASSELLA & Co., D. R. P. 290064; *C.* 1916 I, 350; *Frdl.* 12, 241). 4-Amino-phenol gibt mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung 4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) (S. 145) (U., G., *B.* 45, 3445). Gibt beim Erhitzen mit Oxanilsäureäthylester eine Verbindung $C_{56}H_{46}O_{11}N_8$ (?) (schwach violette Krystalle aus Eisessig; F: 246—250°; unlöslich in Natronlauge) (SUIDA, *M.* 32, 217). Durch Oxydation eines Gemisches von 4-Amino-phenol und m-Phenylendiamin in alkal. Lösung mit Luft erhält man 2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (S. 178) (U., G., *B.* 45, 3441). — Über das biochemische Verhalten des 4-Amino-phenols vgl. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1067; vgl. a. HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* 1911 I, 580. — 4-Amino-phenol läßt sich durch Umsetzung mit unterchloriger Säure und jodometrische Titration des entstandenen Chinonchlorimids quantitativ bestimmen (POWELL, *C.* 1919 II, 896).

$C_6H_7ON + HCl$. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 409. — $2C_6H_7ON + ZnCl_2$. Rotviolette Nadeln. F: 247° (Zers.) (KOPPITZ, *J. pr.* [2] 88, 748). — $2C_6H_7ON + ZnBr_2$. Hellbraune bis rotbraune Nadeln. F: 234° (Zers.) (K., *J. pr.* [2] 88, 749). — $2C_6H_7ON + ZnI_2$. Dunkelbraune Nadeln. F: 208° (Zers.) (K., *J. pr.* [2] 88, 750). — Verbindung aus

4-Amino-phenol, Aceton und schwefliger Säure $C_6H_7ON + C_3H_6O + H_2SO_3$. *B.* Durch Sättigen einer wäßr. Lösung von 4-Amino-phenol mit Schwefeldioxyd und Zufügen von 1 Mol Aceton unter Kühlung (PELLIZZARI, *C.* 1917 I, 832). Krystalle. Schmilzt im offenen Röhrchen bei 185° (Zers.), im geschlossenen Röhrchen bei 102—103° (Zers.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in die Komponenten. — Neutrales Oxalat $2C_6H_7ON + C_2H_2O_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 290° (MEDINGER, *J. pr.* [2] 86, 354). — Saures Oxalat $C_6H_7ON + C_2H_2O_4$. Schwach violette Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220° (M., *J. pr.* [2] 86, 353). — Saures Succinat $C_6H_7ON + C_4H_6O_4$. Braune Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 151° (M., *J. pr.* [2] 86, 352). — Saures Phthalat $C_6H_7ON + C_8H_6O_4$. Zersetzt sich oberhalb 250° (M., *J. pr.* [2] 86, 356). Geht bei längerem Kochen mit Wasser in N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) über. — Saures Malat $C_6H_7ON + C_4H_6O_5$. Körnige Krystalle. Zersetzt sich bei 115° (M., *J. pr.* [2] 86, 350). — Neutrales Tartrat $2C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Vgl. hierüber M., *J. pr.* [2] 86, 347. — Saures Tartrat $C_6H_7ON + C_4H_6O_6$. Blättchen. F: 232° (korr.) (CASALE, *G.* 48 I, 115). $[\alpha]_D^{15}$: +16,2° (in Wasser; c = 2,6) (C., *R. A. L.* [5] 26 I, 436; *G.* 47 I, 194). Gibt beim Erhitzen auf 200° unter vermindertem Druck N-[4-Oxy-phenyl]-tartrimid (Syst. No. 3241) (C., *G.* 48 I, 115; vgl. M., *J. pr.* [2] 86, 348). — Benzolsulfonat $C_6H_7ON + C_6H_6O_3S$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol) (SEYEWETZ, POIZAT, *Bl.* [4] 9, 253). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Umwandlungsprodukte von ungewisser Konstitution aus 4-Amino-phenol.

Benzochinon-(1.4)-mono-[2-chlor-4-oxy-anil] $C_{12}H_8O_2NCl = O:C_6H_4:N\cdot C_6H_3Cl\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_3Cl:O$. *B.* Bei der gemeinsamen Oxydation von 3-Chlor-phenol und 4-Amino-phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge bei —15° (HELLER, *A.* 418, 270). — Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 156°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroin. — Das Natriumsalz gibt mit Anilin und Eisessig in Alkohol 5-[2-Chlor-4-oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil (s. u.). — $NaC_{12}H_7O_2NCl$. Blaue Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Alkohol.

5-[2-Chlor-4-oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Anilin und Eisessig in Alkohol auf das Natriumsalz des Benzochinon-(1.4)-mono-[2-chlor-4-oxy-anils] (s. o.) (HELLER, *A.* 418, 271). — Bronzegrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, löslich in Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in Alkohol eine rote Verbindung vom Schmelzpunkt 212—213°, die beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge mit blauvioletter Farbe in Lösung geht.

Verbindung $C_{19}H_{16}O_2N_2$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von o-Kresol und 4-Amino-phenol mit Natriumhypochlorit und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Anilin (HELLER, *A.* 392, 42). — Krystallpulver (aus wäßr. Aceton). F: 223—224°. Leicht löslich in heißem Eisessig und Chloroform, schwerer in Benzol, Alkohol und Äther; die Lösungen sind rot. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure verblaßt nach einiger Zeit.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil] $C_{13}H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von m-Kresol und 4-Amino-phenol mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung bei —10° (HELLER, *A.* 392, 39). — Metallisch grünglänzende Krystalle (aus Chloroform und Ligroin). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Chloroform, schwerer in Toluol, sehr wenig in Ligroin; die Lösungen sind rot. — Liefert bei Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung und nachfolgender Benzoylierung 4.4'-Dibenzoyloxy-2-methyl-diphenylamin. Gibt bei der Behandlung mit verd. Salzsäure 2.5-Dioxy-toluol. Liefert mit p-Toluidin in Alkohol + Eisessig 3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid (s. u.). — $NaC_{13}H_{10}O_2N$. Olivgrüne, nach dem Trocknen dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in Wasser.

3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{27}H_{25}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H(CH_3)(OH)(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil] (s. o.) durch Einw. von p-Toluidin und Eisessig in Alkohol (HELLER, *A.* 392, 41). — Braunschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 203°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1878). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird nach einiger Zeit gelb.

$O:C_6H_4:N\ \ CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:\langle\ \rangle:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
OH

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-naphthyl-(1)-imid] $C_{16}H_{11}O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:C_6H_4:O$ bezw. $O:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von α-Naphthol und 4-Amino-phenol mit der berechneten Menge Natriumhypochlorit in alkal. Lösung bei —12° (HELLER, *A.* 418, 268). — Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Äther und Chloroform. — Läßt sich nicht

unverändert umkrystallisieren. Liefert mit Anilin und Eisessig in Alkohol zwei isomere Verbindungen $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (s. u.).

Höherschmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$. *B.* s. o. — Dunkle Krystalle (aus Amylalkohol). F: 256° (HELLER, *A.* **418**, 269). Leicht löslich in Eisessig und Amylalkohol, ziemlich leicht in Benzol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform.

Niedrigerschmelzende Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$. *B.* s. o. — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 181° (HELLER, *A.* **418**, 269). Löslich in Benzol mit rötlichgelber, in Eisessig mit blaustichig roter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in alkoh. Kalilauge mit gelbroter Farbe.

4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_3N$, Formel I bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von α-Naphthol und 4-Amino-phenol mit Luft in stark verdünnter alkalischer Lösung (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3445). Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und salzsaurem 4-Amino-phenol in

I. $NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ ... :O, O II. $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ ... N, N

Wasser (U., G.). — Grünglänzende Blättchen (aus Pyridin). Geht bei 120° in ein rotes Pulver über, schmilzt bei 298°. Leicht löslich in Alkohol und Pyridin mit tiefroter Farbe, sehr wenig in siedender Essigsäure, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. — Gibt mit o-Phenylendiamin in Alkohol [4-Oxy-anilino]-ang.-naphthophenazin (Formel II) (Syst. No. 3722). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in verd. Alkalien mit violetter Farbe.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-3-methoxy-anil] $C_{13}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N{:}C_6H_4{:}O$ bezw. $O{:}C_6H_3(O\cdot CH_3){:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von Guajacol und 4-Amino-phenol mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung bei —10° (HELLER, *A.* **418**, 269). — Rote Krystalle (aus Aceton + Ligroin). F: 181—182° (Zers.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt mit Anilin und Essigsäure in verd. Alkohol die Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N_3$ (s. u.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe.

Verbindung $C_{25}H_{21}O_3N_3$, vielleicht $O{:}C_6H(O\cdot CH_3)(NH\cdot C_6H_5)_2{:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* s. o. — Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209° (HELLER, *A.* **418**, 270).

5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_{10}ON_3Cl = HN{:}C_6H_2Cl(NH_2){:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N{:}C_6H_4{:}O$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3) und 4-Amino-phenol mit Luft in verdünnter alkalischer Lösung (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3443). — Violette, metallglänzende Krystalle mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei ca. 108°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser unter gleichzeitigem Einleiten von Luft 6-Chlor-7-amino-2-oxy-phenazin (Syst. No. 3770).

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{13}ON_3 = HN{:}C_6H_2(CH_3)(NH_2){:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_2(CH_3)\cdot N{:}C_6H_4{:}O$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 2.4-Diamino-toluol und 4-Amino-phenol mit Luft in stark verdünnter alkalischer Lösung (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3438). — Grüne, metallglänzende Nadeln mit 3 H_2O. Gibt beim Zerreiben ein violettes Pulver. Zersetzt sich gegen 165°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin und in kaltem Wasser. Die Lösungen sind blau. — Liefert bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ 4'-Oxy-4.6-diamino-3-methyl-diphenylamin (S. 179). Gibt beim Erhitzen mit Wasser unter Durchleiten von Luft 3-Amino-6-oxy-2-methyl-phenazin (Syst. No. 3770). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit trüber grüner Farbe, die beim Verdünnen erst in Violett, dann in Rot übergeht. Die Lösung in kalter verdünnter Natronlauge ist bordeauxrot und wird bei weiterem Verdünnen mit Wasser violett.

5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{16}H_{13}ON_3 = HN{:}C_{10}H_5(NH_2){:}N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $(H_2N)_2C_{10}H_5\cdot N{:}C_6H_4{:}O$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 1.8-Diamino-naphthalin und 4-Amino-phenol (BAYER & Co., D. R. P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 249). — Braunrotes krystallines Pulver. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol mit rötlichgelber, löslich in Alkohol, Aceton und Äther mit orangeroter Farbe. Die Lösungen in Säuren sind blauviolett, die Lösung in Natronlauge ist rot. — Reaktion mit Schwefelkohlenstoff: B. & Co.

Funktionelle Derivate des 4-Amino-phenols.

1. Derivate des 4-Amino-phenols, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

4-Amino-phenol-methyläther, 4-Amino-anisol, p-Anisidin $C_7H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 435)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-anisol mit Wasserstoff bei Gegenwart

von Platinschwarz in Äther (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89) oder mit Natriumpolysulfid in siedendem verdünntem Alkohol (COBENZL, *Ch. Z.* **39**, 860). — D_4^{55}: 1,092; Viscosität bei 55°: 0,03215 g/cm sec (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 663, 664. Fluorescenz von Lösungen in Alkohol und in alkoh. Salzsäure bei ultravioletter Belichtung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 52.

p-Anisidin liefert in salzsaurer Lösung mit 2 Atomen Brom Chinon (WIELAND, *B.* **43**, 714); bei Anwendung von weniger Brom erhält man außerdem einen unbeständigen violetten Farbstoff, der auch bei der Einw. von Chromsäure, unterchloriger Säure (W.) oder von Ferrisalzen (W.; ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 619) auf p-Anisidin gebildet wird. Gibt mit Brom in Chloroform 3.5-Dibrom-4-amino-anisol und einen violetten Farbstoff (W., *B.* **43**, 718; vgl. BUREŠ, NEDĚLKOVÁ, *C.* **1929** I, 2639; BARGELLINI, MADESANI, *R. A. L.* [6] **11**, 676). Liefert mit ca. 1 Atom Brom in absol. Äther bei —20° eine blauviolette, unbeständige, bromhaltige Verbindung, die beim Auflösen in Chloroform in 3.5-Dibrom-4-amino-anisol übergeht (W., *B.* **43**, 719). Geschwindigkeit der Diazotierung von p-Anisidin in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* **158**, 337, 491; *Bl.* [4] **27**, 24. p-Anisidin gibt mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung neben anderen Verbindungen 6-Methoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (Syst. No. 3509) (LEPETIT, MAIMERI, *R. A. L.* [5] **26** I, 560, 562; vgl. L., MAFFEI, MAI., *G.* **57**, 862; MAFFEI, *G.* **58**, 267; vgl. a. GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 396). Liefert mit Phenacylbromid N-Phenacyl-p-anisidin, N.N-Diphenacyl-p-anisidin und geringe Mengen einer orangegelben, bei 181° schmelzenden Verbindung (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 443, 444). Gibt mit dichloressigsaurem Kalium in Gegenwart von Natriumacetat in heißem Wasser Bis-[4-methoxy-anilino]-essigsäure (HELLER, *A.* **375**, 279). Bei der Einw. von Mesaconsäuredichlorid auf 2 Mol p-Anisidin in Petroläther entstehen Citraconsäure-mono-p-anisidid und bei 235° schmelzende Schuppen oder Nadeln (PIUTTI, *G.* **40** I, 535).

S. 435, Zeile 5 v. u. statt „sulfonsäure-(?)“ lies „sulfonsäure-(2)“.

$C_7H_9ON + HBr + AuBr_3$. Schwarz (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 392). — $2C_7H_9ON + ZnCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (REDDELIEN, *A.* **388**, 187 Anm. 2). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $2C_7H_9ON + 2HBr + OsBr_4$. Tiefbraune Krystalle und schwarze Nadeln (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 330). — $2C_7H_9ON + 2HBr + PtBr_4$. Rote Prismen (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 421). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_9ON + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Prismen und Tafeln. F: 81—82° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 785). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 164—164,5° (Zers.) (STRAUS, *A.* **393**, 335). — Salz der Isophthalsäure $C_7H_9ON + C_8H_6O_4$. Blättchen (aus Alkohol). Wird oberhalb 200° braun, schmilzt nicht bei weiterem Erhitzen (PIUTTI, *G.* **40** I, 564). Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Salz der d-Weinsäure $C_7H_9ON + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +15,4° (in Wasser; c = 2,7) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194).

4-Amino-phenol-äthyläther, 4-Amino-phenetol, p-Phenetidin $C_8H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (*S. 436*). *B.* {Aus 4-Nitro-phenetol .... mit Zinn und Salzsäure (HALLOCK, *Am.* **1**, 272}; vgl. a. HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 935). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum im Dampfzustand und in alkoh. Lösung: PURVIS, *Soc.* **107**, 664. — Liefert mit überschüssigem Brom in Eisessig-Lösung 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol (FUCHS, *M.* **36**, 125). Wird bei mehrtägigem Kochen mit 20%iger Salzsäure in 4-Amino-phenol und Äthylchlorid gespalten (FRANZEN, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **96**, 25). Geschwindigkeit der Bildung von Milchsäure-p-phenetidid beim Erhitzen von p-Phenetidin mit wasserhaltiger Milchsäure: ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 6. — Über das physiologische Verhalten vgl. E. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. I [Berlin 1923], S. 1071; vgl. a. HEWITT, *Biochem. J.* **7**, 209. — Verwendung von p-Phenetidin für Triphenylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 293352; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **12**, 915. — Bestimmung durch Umsetzung mit unterchloriger Säure und jodometrische Titration des entstandenen Chinonchlorimids: POWELL, *C.* **1919** II, 896.

$C_8H_{11}ON + HBr + AuBr_3$. Schwarze Nadeln (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 393). — $2C_8H_{11}ON + ZnCl_2$. Nadeln (REDDELIEN, *A.* **388**, 189 Anm.). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + TeBr_4$. Orangefarbene rhombische Krystalle (G., FLURY, *Z. anorg. Ch.* **86**, 192). — $2C_8H_{11}ON + PdCl_2$. Gelbes, mikrokrystallinisches Pulver (G., FELLNER, *Z. anorg. Ch.* **95**, 162). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PdCl_2$. Dunkelbraune Krystalle (G., FE., *Z. anorg. Ch.* **95**, 144). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + OsBr_4$. Tiefschwarze Blättchen (aus Alkohol) (G., MEHLER, *Z. anorg. Ch.* **89**, 330). — $2C_8H_{11}ON + 2HBr + PtBr_4$. Rote Krystalle (G., RAUSCH, *J. pr.* [2] **88**, 421). — Salz der Isophthalsäure $C_8H_{11}ON + C_8H_6O_4$. Nadeln. Wird oberhalb 100° braun und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen ohne zu schmelzen (PIUTTI, *G.* **40** I, 564). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Salz der d-Weinsäure $C_8H_{11}ON + C_4H_6O_6$. $[\alpha]_D^{15}$: +14,75° (in Wasser; c = 2,9) (CASALE, *R. A. L.* [5] **26** I, 436; *G.* **47** I, 194). Gibt beim Erhitzen auf 150—155° überwiegend N-[4-Äthoxy-phenyl]-tartrimid, beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt hauptsächlich Weinsäure-bis-p-phenetidid (C., *G.* **47** II, 64).

4-Amino-phenol-[β-brom-äthyläther] $C_8H_{10}ONBr = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol-[β-brom-äthyläther] *(Hptw., S. 462)* durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2442). — Plättchen (aus Alkohol). F: 83—84,5°; die Schmelze wird sofort trübe und zersetzt sich bei ca. 260°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol. — $C_8H_{10}ONBr + HBr$. Tafeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 227—228° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung langsam eine violette Färbung.

4-Amino-phenol-allyläther $C_9H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$ *(S. 438)*. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol-allyläther (S. 161) beim Kochen mit 10%iger Salzsäure oder mit 25%iger Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **418**, 109). — Kp_{11}: 136°. — Geht bei mehrstündigem Kochen mit hochsiedendem Petroleum in 4-Amino-2-allyl-phenol über. Färbt sich an der Luft erst rötlich, dann braun. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Blätter (aus Wasser). F: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4-Amino-phenol-phenyläther, 4-Amino-diphenyläther $C_{12}H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$ *(S. 438)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-diphenyläther mit Eisen und Essigsäure (MAILHE, MURAT, *C. r.* **154**, 716; MAI., *C. r.* **154**, 1240; *Bl.* [4] **11**, 1014). Zur Bildung durch Reduktion von 4-Nitro-diphenyläther mit Zinn und Salzsäure (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1447) vgl. JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1544. — F: 82° (MAI., MU.; MAI.). — Über Azofarbstoffe aus 4-Amino-diphenyläther vgl. MAI.; J., C.; BAYER & Co., D. R. P. 217627; *C.* **1910** I, 589; *Frdl.* **10**, 815; AGFA, D. R. P. 252138; *C.* **1912** II, 1591; *Frdl.* **11**, 387. — 4-Amino-diphenyläther gibt mit Chlorkalklösung eine beständige Rotfärbung (MAI., MU.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 222° (MAI.)[1]. — Chloroplatinat. Gelb. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (MAI.).

2′-Chlor-4-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}ONCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 2′-Chlor-4-nitro-diphenyläther (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Krystalle (aus Alkohol). F: 82,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Ligroin. — Färbt sich an der Luft schwach gelblich. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine in Wasser schwer lösliche Sulfonsäure.

4′-Chlor-4-amino-diphenyläther $C_{12}H_{10}ONCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 4′-Chlor-4-nitro-diphenyläther (BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322). — Prismen (aus Alkohol). F: 100°. — Färbt sich an der Luft schwach gelblich. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine in Wasser schwer lösliche Sulfonsäure.

4-Amino-phenol-o-tolyläther, 4′-Amino-2-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 438)*. Krystalle (aus Ligroin). F: 62° (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* **1910** I, 1566, 1819; *Frdl.* **10**, 812, 817). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

4-Amino-phenol-m-tolyläther, 4′-Amino-3-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 438)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79° (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* **1910** I, 1566, 1819; *Frdl.* **10**, 812, 817). Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin.

4-Amino-phenol-p-tolyläther, 4′-Amino-4-methyl-diphenyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 439)*. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121,5° (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* **1910** I, 1566, 1819; *Frdl.* **10**, 812, 817). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

4-Amino-phenol-benzyläther $C_{13}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 439)*. — $C_{13}H_{13}ON + HCl$. F: 222—223° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 971).

Äthylenglykol-bis-[4-amino-phenyläther] $C_{14}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 439)*. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 237169; *C.* **1911** II, 406; *Frdl.* **10**, 876.

Glycerin-α-[4-amino-phenyläther] $C_9H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von Glycerin-α-[4-nitro-phenyläther] (Ergw. Bd. VI, S. 120) mit Zinn und Salzsäure (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 529). — Tafeln (aus Wasser). F: 133°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Wird am Licht rasch braun. — $C_9H_{13}O_3N + HCl$. Blättchen. F: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

[1]) Die abweichende Angabe von JONES, COOK beruht vielleicht auf einem Druckfehler.

Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[4-amino-phenylester] $C_{13}H_{20}O_3N_2$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Kohlensäure-[β-diäthylamino-äthylester]-[4-nitro-phenylester] (Ergw. Bd. VI, S. 120) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 287805; *C.* **1915** II, 1062; *Frdl.* **12**, 693). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Methanol + Essigester). F: 178° (Zers.).

4-Amino-phenoxyessigsäure $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 440)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-phenoxyessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1437). — Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 220°, wird wieder fest und schmilzt nicht mehr bis 285°.

Methylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäure und methylalkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2196). — Nadeln (aus Wasser). F: 65—66° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotviolette Färbung. — $C_9H_{11}O_3N$ + HCl. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 223—225° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer in kaltem absolutem Alkohol.

Amid $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Methylester (s. o.) durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2423). — Bräunliche Plättchen (aus Wasser) oder cremefarbene Prismen (aus Essigester). F: 127,5° bis 128,5°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Benzol und Chloroform. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid langsam eine rötliche Färbung.

Methylamid $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-phenoxyessigsäuremethylamid (Ergw. Bd. VI, S. 120) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2424). — Cremefarbene Nadeln (aus Toluol). F: 109,5—111° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Toluol. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid langsam eine violettrötliche Färbung.

[4-Amino-phenoxyacetyl]-harnstoff $C_9H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-phenoxyacetyl]-harnstoff (Ergw. Bd. VI, S. 120) mit Ferrosulfat und Ammoniak in siedendem verdünntem Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2435). — Nadeln (aus verd. Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak). Schmilzt unter Zersetzung bei 198—199°, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 240° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol und in siedendem Aceton. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid langsam eine rötliche Färbung.

γ-[4-Amino-phenoxy]-buttersäure $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus γ-[4-Acetamino-phenoxy]-buttersäurenitril (S. 161) beim Kochen mit ca. 20%iger Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2224). — Schwach bräunliche Schuppen (aus Wasser). F: 145,5—146° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in heißem Benzol. — $C_{10}H_{13}O_3N$ + HCl. Graue Prismen (aus Salzsäure). F: 191—194°. Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine tief violette Färbung.

Salicylsäure-[4-amino-phenylester], [4-Amino-phenyl]-salicylat, p-Amino-salol $C_{13}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 440)*. *B.* Durch Reduktion von Salicylsäure-[4-nitro-phenylester] mit Zinkstaub und Eisessig (BREWSTER, *Am. Soc.* **40**, 1136). — Liefert mit Formaldehyd-Natriumdisulfit bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol das Natriumsalz der [4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure (S. 154) (ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 222); reagiert analog mit den Natriumdisulfit-Verbindungen des Acetaldehyds, Propionaldehyds, Isovaleraldehyds und Benzaldehyds (A., P., *A.* **411**, 224, 225; A., *A.* **411**, 235, 236). Bei der Einw. von Chloral-Natriumdisulfit erhält man ein halogenfreies Produkt, das sich bei 155° zersetzt (A.).

2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[4-amino-phenylester], o-Kresotinsäure-[4-amino-phenylester] $C_{14}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Acetamino-phenyl]-o-kresotinat *(Hptw., S. 466)* durch Kochen mit 5%iger alkoholischer Salzsäure (ABELIN, *A.* **411**, 239). Eine weitere Bildung s. bei [4-Acetamino-phenyl]-o-kresotinat, *Hptw., S. 466*. — $C_{14}H_{13}O_3N$ + HCl. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 223—224°. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

2-Oxy-4-methyl-benzoesäure-[4-amino-phenylester], m-Kresotinsäure-[4-amino-phenylester] $C_{14}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_3$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. — $C_{14}H_{13}O_3N$ + HCl. Nadeln. Zersetzt sich bei 222° (ABELIN, *A.* **411**, 239).

4.4'-Diamino-diphenyläther $C_{12}H_{12}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2O$ *(S. 441)*. *B.* Entsteht anscheinend bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *A.* **390**, 151).

2. Derivate des 4-Amino-phenols, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen und Oxy-oxo-Verbindungen.

4-Methylamino-phenol $C_7H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 441)*. *B.* Durch Erhitzen von Hydrochinon mit wäßriger oder alkoholischer Methylamin-Lösung auf 200—250° (MERCK, D. R. P. 260234; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 186; HARGER, *Am. Soc.* **41**, 273). — Über die technische Darstellung vgl. F. ULLMANN, G. COHN in F. ULLMANN, Enzyklopädie der techschen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 348. — Wird durch Silbernitrat in wäßr. Lösung zu Chinon oxydiert (KROPF, *J. pr.* [2] **88**, 73). Oxydation durch Silberbromid in sulfithaltiger Lösung: K., *J. pr.* [2] **88**, 76. Bei mehrtägiger Einw. von Benzylchlorid auf eine heiße wäßrige Lösung entsteht 4-Methylbenzylamino-phenol-benzyläther (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1481). — Das Sulfat gibt mit Mercuriacetat in wäßr. Lösung allmählich eine violette Färbung (HA., *Am. Soc.* **41**, 276). — $2C_7H_9ON + H_2SO_4$ („Metol"). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 250—260° (HA.). 1 Tl. löst sich in 6 Tln. siedendem Wasser und in 25 Tln. Wasser von 25° (HA.). Einfluß auf das Potential der Wasserstoff-Elektrode in Natronlauge: FRARY, NIETZ, *Am. Soc.* **37**, 2276. Verwendung von Metol als photographischer Entwickler: J. M. EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, 6. Aufl., Bd. III, Tl. 2 [Halle 1930], S. 129. — Verbindung von 4-Methylamino-phenol mit Aceton und schwefliger Säure $C_7H_9ON + C_3H_6O + H_2SO_3$. *B.* Durch Sättigen einer wäßr. Lösung von 4-Methylamino-phenol mit Schwefeldioxyd und Zufügen von 1 Mol Aceton unter Kühlung (PELLIZZARI, *C.* **1917** I, 832). Krystalle. F: 99°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser zersetzt.

4-Methylamino-phenol-methyläther, Methyl-p-anisidin $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 442)*. *B.* Aus p-Anisidin und Dimethylsulfat in äther. Lösung (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 373). — F: 33°. Kp_{15}: 130°. — Chlorostannat. Blättchen. F: 91°.

4-Methylamino-phenol-äthyläther, Methyl-p-phenetidin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 442)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Formaldehyd auf p-Phenetidin in salzsaurer Lösung (LEPETIT, MAIMERI, *R. A. L.* [5] **26** I, 560). — Kp_4: 102—104°.

4-Methylamino-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-[Methyl-acetyl-amino]-phenoxyessigsäure mit ca. 20%iger Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2197). — Schuppen (aus Wasser). F: 213—214° (Zers.). Sehr wenig löslich in neutralen Lösungsmitteln. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

4-Dimethylamino-phenol $C_8H_{11}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 442)*. *B.* Neben Trimethyl-[4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd bei der Methylierung von 4-Amino-phenol (Chem. Fabr. Sandoz, D. R. P. 278779; *C.* **1914** II, 1081; *Frdl.* **12**, 166). Bei der Destillation von Trimethyl-[4-oxy-phenyl]-ammoniumchlorid im Vakuum (Ch. F. S.). — Prismen (aus Äther + Gasolin). F: 78° (WIELAND, *B.* **43**, 727). — Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich (W.). Gibt in wäßr. Lösung mit Brom die Verbindung $C_8H_{10}ONBr_3$ (s. u.) (W.). — $2C_8H_{11}ON + H_2SO_4$. Krystallpulver. F: 209—210° (Ch. F. S.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $4C_8H_{11}ON + H_4Fe(CN)_6$. Gelbliche Tafeln (Ch. F. S.). — $2C_8H_{11}ON + H_4Fe(CN)_6$. Gelbliche Plättchen (Ch. F. S.). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

4-Dimethylamino-phenol-methyläther, Dimethyl-p-anisidin $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 443)*. *B.* Neben Methyl-p-anisidin und Trimethyl-[4-methoxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd beim Erhitzen von p-Anisidin mit Dimethylsulfat auf 120° (WIELAND, *B.* **43**, 720). Aus Trimethyl-[4-methoxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd durch Destillation mit Natronlauge (W., *B.* **43**, 721). — F: 49°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von 4 Atomen Brom in essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_8H_{10}ONBr_3$ (s. u.) (W., *B.* **43**, 726); über Zwischenstufen dieser Reaktion vgl. W., *B.* **43**, 725. Liefert in Chloroform-Lösung mit 1 Atom Brom ein rotes Salz, das sich nach kurzer Zeit unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Dimethyl-p-anisidin und Formaldehyd zersetzt; bei der Einw. von 3 Atomen Brom erhält man eine Verbindung $C_9H_{13}ONBr_3$ (S. 150) (W., *B.* **43**, 721). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unterhalb 20° 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-anisol, beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Wärme 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-anisol (REVERDIN, *Bl.* [4] **9**, 44; *J. pr.* [2] **83**, 165; vgl. R., DE LUC, *Bl.* [4] **9**, 926; *J. pr.* [2] **84**, 555).

Verbindung $C_8H_{10}ONBr_3$ [vielleicht $(CH_3)_2NBr:C_6H_4:OBr_2$]. *B.* Durch Einw. von 4 Atomen Brom in essigsaurer Lösung auf Dimethyl-p-anisidin (WIELAND, *B.* **43**, 726) und auf 4-Dimethylamino-phenol (W., *B.* **43**, 727). — Gelb. F: 90°. — Liefert bei der Reduktion

mit Zinkstaub und verd. Essigsäure 4-Dimethylamino-phenol. Zerfällt bei längerer Einw. von Wasser in Chinon, bromwasserstoffsaures Dimethylamin und freies Brom.

Verbindung $C_9H_{13}ONBr_2$ [vielleicht $(CH_3)_2N(Br_2):C_6H_4:O(Br)\cdot CH_3$]. *B.* Aus Dimethyl-p-anisidin und 3 Atomen Brom in Chloroform (Wieland, *B.* **43**, 721). — Dunkelgrüne Blättchen mit starkem Oberflächenglanz. F: 49—50°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, etwas leichter in Aceton, unlöslich in Benzol, Äther und Gasolin. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind gelbrot. — Zersetzt sich nach kurzer Zeit. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol Dimethyl-p-anisidin und Bromwasserstoffsäure. Wird durch Wasser unter Bildung von Chinon, bromwasserstoffsaurem Dimethylamin, Methanol (?) und Bromwasserstoffsäure zersetzt.

4-Dimethylamino-phenol-äthyläther, Dimethyl-p-phenetidin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 443)*. *B.* Durch Eintragen von p-Phenetidin in auf 150° erhitztes Dimethylsulfat (Reverdin, Liebl, *J. pr.* [2] **86**, 203; *Bl.* [4] **11**, 487). — F: 35°. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig unterhalb 20° 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-phenetol.

Trimethyl-[4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2N = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 443)*. Das Nitrat gibt mit Brom in essigsaurer Lösung ein Perbromid des 2.6-Dibrombenzochinon-(1.4)-trimethylimids-(4) (S. 184) (Meldola, Hollely, *Soc.* **103**, 185). Die freie Base und die Salze liefern beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure 2.6-Dinitrobenzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) (M., H., *Soc.* **101**, 929). — Chlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 239—240° (Chem. Fabr. Sandoz, D. R. P. 278779; *C.* **1914** II, 1081; *Frdl.* **12**, 166). Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in 4-Dimethylamino-phenol und Methylchlorid. — Ferrocyanid $(C_9H_{14}ON)_2H_2Fe(CN)_6$. Gelbliche Täfelchen (Ch. F. S.). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

4-Äthylamino-phenol $C_8H_{11}ON = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 443)*. Einw. von Benzylchlorid auf 4-Äthylamino-phenol in heißer wäßriger Lösung: Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 1480.

4-Allylamino-phenol-methyläther, Allyl-p-anisidin $C_{10}H_{13}ON = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und Allylbromid (König, Becker, *J. pr.* [2] **85**, 376). — Kp: 260°.

4-Anilino-phenol, 4-Oxy-diphenylamin $C_{12}H_{11}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 444)*. *B.* Durch Erhitzen von 6 Tln. Anilin, 10 Tln. Hydrochinon und 1 Tl. Zinkchlorid auf 180° bis 185° (Heller, *A.* **418**, 265). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von Phenylhydroxylamin mit verd. Schwefelsäure (Bamberger, *A.* **390**, 143). Neben Carbazol beim Eintragen einer Eisessig-Lösung von N.N-Diphenyl-hydroxylamin in konz. Schwefelsäure bei —20° (Wieland, Müller, *B.* **46**, 3306). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf N.N-Diphenyl-hydrazin bei —16° (W., M., *B.* **46**, 3309). — {Beim Schmelzen mit Schwefel entsteht das Oxy-phenthiazin .... (Bernthsen, *A.* **230**, 182}; vgl. Agfa, D. R. P. 247733; *C.* **1912** II, 170; *Frdl.* **11**, 492). Überführung in Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefel auf 200—250° oder durch Kochen mit Natriumsulfid-Lösung: Agfa, D. R. P. 261651; *C.* **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 488; durch Erhitzen mit Schwefel und Aluminiumchlorid auf 150—190°: Agfa, D. R. P. 247733. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine goldgelbe Färbung, die nach wenigen Sekunden wieder verschwindet (W., M., *B.* **46**, 3307).

3'-Chlor-4-oxy-diphenylamin $C_{12}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Überführung in einen Schwefelfarbstoff durch Kochen mit alkoh. Natriumpolysulfidlösung: Agfa, D. R. P. 261651; *C.* **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 488.

2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin $C_{12}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 444)*. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (Meldola, Foster, Brightman, *Soc.* **111**, 547). Leicht löslich in Alkalien.

4-Pikrylamino-phenol, 2'.4'.6'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin $C_{12}H_8O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 445)*. F: 178° (Meldola, Foster, Brightman, *Soc.* **111**, 550). — Geht bei Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig in eine isomere Verbindung $C_{12}H_8O_7N_4$ über (ziegelrote Schuppen aus Eisessig; F: 222°; unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich in Alkalien mit brauner Farbe).

4-Anilino-phenol-methyläther, Phenyl-p-anisidin, 4-Methoxy-diphenylamin $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 445)*. *B.* Durch Erhitzen von Acet-p-anisidid mit Brombenzol und Kaliumcarbonat bei Gegenwart von Kupferpulver und etwas Jod in Nitrobenzol (Wieland, Wecker, *B.* **43**, 708). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin in Benzol-Aceton-Äther (Wie., Süsser, *A.* **392**, 176). — F: 105° (Wie., We.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (Wie.,

S., *A.* **392**, 173). Bei der Einw. von Brom in indifferenten Lösungsmitteln bei —20° entsteht ein x.x.x-Tribrom-4-methoxy-diphenylamin (S. 185) (WIE., WE.). Gibt mit Antimonpentachlorid ein blaues, unbeständiges Additionsprodukt (WIE., WE.).

4'-Chlor-4-methoxy-diphenylamin $C_{13}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf N.N'-Diphenyl-N.N'-bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin in Äther-Aceton-Benzol-Gemisch (WIELAND, SÜSSER, *A.* **392**, 176). — Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 48,5°. $Kp_{1,5}$: 154°. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit etwas Natriumnitrit eine tiefblaue Färbung.

2'.4'-Dinitro-4-[β-oxy-äthoxy]-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. F: 128° (BAYER & Co., D. R. P. 280225; *C.* **1914** II, 1333; *Frdl.* **12**, 687).

2'.4'-Dinitro-4-oxy-N-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 4-Methylamino-phenol bei Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Alkohol (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 549). — Rote Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 195°.

4-Diphenylamino-phenol-methyläther, Diphenyl-p-anisidin, 4-Methoxy-triphenylamin $C_{19}H_{17}ON = (C_6H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin und 4-Jod-anisol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Jod in siedendem Nitrobenzol (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 706). — Prismen (aus Eisessig). F: 104°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwer in Alkohol und Eisessig. — Gibt in Benzol + Benzin mit Brom eine unbeständige grünblaue Färbung. Bildet mit Antimonpentachlorid ein dunkelblaues, öliges Additionsprodukt.

4-m-Toluidino-phenol, 4'-Oxy-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Anwendung zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffs: AGFA, D. R. P. 261651; *C.* **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 488.

4-p-Toluidino-phenol, 4'-Oxy-4-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{13}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 448)*. *B.* Aus p-Toluidin und Hydrochinon in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180° (HELLER, *A.* **418**, 264). Aus N-p-Tolyl-hydroxylamin und Phenol beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, *A.* **390**, 189). — Blättchen (aus Benzol). F: 121—121,5° (B.). — Gibt mit wenig Eisenchlorid eine olivgrüne, mit mehr Eisenchlorid eine braunrote Färbung; beim Kochen tritt Chinongeruch auf (B.). — Anwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 267089, 282163; *C.* **1913** II, 2070; **1915** I, 466; *Frdl.* **11**, 491; **12**, 520.

4-Benzylamino-phenol $C_{13}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 448)*. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Benzalamino-phenol in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung an Bleikathoden (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 750).

4-[4-Nitro-benzylamino]-phenol $C_{13}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 448)*.

S. 448, Zeile 11 v. u. statt „Benzin" lies „Benzol".

4-[2.6-Dinitro-benzylamino]-phenol-methyläther, [2.6-Dinitro-benzyl]-p-anisidin $C_{14}H_{13}O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-benzylbromid und p-Anisidin in Alkohol auf dem Wasserbad (REICH, *B.* **45**, 806). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

4-[2.4.6-Trinitro-benzylamino]-phenol-methyläther, [2.4.6-Trinitro-benzyl]-p-anisidin $C_{14}H_{12}O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-benzylbromid und p-Anisidin in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* **45**, 3058). — Dunkelbraune Nadeln. F: 143°.

[4-(4-Nitro-benzylamino)-phenyl]-benzoat $C_{20}H_{16}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 449)*.

S. 449, Zeile 24 und 25 v. o. statt „Benzin" lies „Benzol".

4-[Methyl-benzyl-amino]-phenol-benzyläther $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Benzylchlorid auf 4-Methylamino-phenol in heißer wäßriger Lösung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1481). — Amorph. — $C_{21}H_{21}ON + HBr$. Prismen (aus Wasser).

[4.6-Dinitro-2.3-dimethyl-phenyl]-p-anisidin, 4.6-Dinitro-3-p-anisidino-o-xylol, 4.6-Dinitro-4'-methoxy-2.3-dimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.6-Trinitro-o-xylol und p-Anisidin in Äther (CROSSLEY, PRATT, *Soc.* **103**, 988). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1306.

[2.6-Dinitro-3.4-dimethyl-phenyl]-p-anisidin, 3.5-Dinitro-4-p-anisidino-o-xylol, 2.6-Dinitro-4'-methoxy-3.4-dimethyl-diphenylamin $C_{15}H_{15}O_5N_3 = (CH_3)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-o-xylol und p-Anisidin in Äther (CROSSLEY, PRATT,

Soc. **103**, 986). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (C., P.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* **107**, 1307.

4-α-Naphthylamino-phenol, [4-Oxy-phenyl]-α-naphthylamin $C_{16}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 247733, 261651; *C.* **1912** II, 170; **1913** II, 326; *Frdl.* **11**, 488, 492.

4-α-Naphthylamino-phenol-methyläther, α-Naphthyl-p-anisidin, [4-Methoxy-phenyl]-α-naphthylamin $C_{17}H_{15}ON = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 450)*. *B.* Aus p-Anisidin und α-Naphthylamin in Gegenwart von wenig Jod bei 245° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 21; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). — F: 110°. Kp_{13}: 250—252°.

4-[β-Oxy-äthylamino]-phenol-methyläther, [β-Oxy-äthyl]-p-anisidin, β-p-Anisidino-äthylalkohol $C_9H_{13}O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und Äthylenchlorhydrin in siedendem Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 421). — Krystalle (aus Äther). F: 43,5—44,5° (korr.). Kp_8: 188—191°.

4.4'-Dioxy-diphenylamin $C_{12}H_{11}O_2N = (HO \cdot C_6H_4)_2NH$ *(S. 451)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-phenol mit wenig Jod auf 200° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 24; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180). Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] (S. 156) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung, mit $NaHSO_3$-Lösung oder mit Natriumthiosulfat und Essigsäure (HELLER, *A.* **392**, 29). — F: 174,5° (H.). — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser nicht braun (SCHNEIDER, *B.* **32**, 690), sondern farblos (KNOE.).

4.4'-Dimethoxy-diphenylamin $C_{14}H_{15}O_2N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2NH$ *(S. 451)*. *B.* Durch Einw. von Säuren auf Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (WIELAND, LECHER, *B.* **45**, 2603). Aus der Verbindung $C_{14}H_{14}O_7NCl$ (S. 157) durch Einw. von Natriumjodid in Aceton und nachfolgende Reduktion mit schwefliger Säure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1482). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in absol. Äther Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (WIE., L., *B.* **45**, 2602). Gibt mit Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure in Eisessig das Sulfat der Verbindung $C_{28}H_{22}O_4N_2$ (s. u.) (WIE., MÜLLER, *B.* **46**, 3312). Liefert mit Brom in Äther bei —20° ein dunkelblaugrünes Additionsprodukt, das sich beim Auflösen in Chloroform unter Bildung von 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin, x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin und Bromwasserstoff zersetzt und bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin zurückliefert (WIE., WECKER, *B.* **43**, 709). Durch Einw. von Brom in Chloroform erhält man x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin (S. 185) (WIE., WE.). 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin gibt mit Antimonpentachlorid in kaltem Chloroform eine Verbindung $C_{14}H_{15}O_2N + SbCl_5$ (s. u.), die bei Einw. von Methanol und nachfolgender Reduktion mit Zinkstaub 2.6-Dimethoxy-9.10-bis-[4-methoxy-phenyl]-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) liefert (WIE., WE., *B.* **43**, 711). Gibt mit Triphenylchlormethan in siedendem Benzol 4-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-triphenylmethan (S. 153) (WIE., DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 897). — $C_{14}H_{15}O_2N + HBr + AuBr_3$. Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol) (GUTBIER, HUBER, *Z. anorg. Ch.* **85**, 393). — $C_{14}H_{15}O_2N + SbCl_5$. Dunkelstahlblaue Prismen mit grünem Oberflächenglanz. F: 116—118° (WIE., WE., *B.* **43**, 711). Schwer löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Wasser, leichter in Alkoholen unter Zersetzung. Die Lösungen sind grün. Einw. von Methanol s. o.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. WIELAND, MÜLLER, *B.* **46**, 3311. — Sulfat $C_{28}H_{22}O_4N_2 + 2H_2SO_4$. *B.* Durch Einw. von Kaliumpersulfat und konz. Schwefelsäure auf 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin in Eisessig (W., M., *B.* **46**, 3312). Blaues Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sonst unlöslich. Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind kirschrot und färben sich bald braun unter Bildung von Chinon. Löst sich in Alkalien und in Sodalösung mit blauer Farbe. Frisch bereitete wäßr. Lösungen liefern mit Reduktionsmitteln eine unbeständige Leukobase. Beim Schütteln mit Wasser und nachfolgenden Reduzieren mit schwefliger Säure erhält man Hydrochinon und eine Verbindung $C_{10}H_{13}O_2N$ (s. u.).

Verbindung $C_{10}H_{13}O_2N$. *B.* Aus dem Sulfat der Verbindung $C_{28}H_{22}O_4N_2$ (s. o.) beim Schütteln mit Wasser und nachfolgenden Reduzieren mit schwefliger Säure (WIELAND, MÜLLER, *B.* **46**, 3313). — Schwach rötliche Blättchen (aus Äther). F: 117,5°. Leicht löslich in Alkohol und Nitrobenzol, ziemlich leicht in Äther, Benzol und siedendem Wasser, schwer in Ligroin und Äthylenbromid. Löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Ist diazotierbar. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und beim Auflösen in Natronlauge. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumdichromat eine karmoisinrote Färbung; bei Einw. von Eisenchlorid tritt langsam eine rote Färbung auf. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und gibt mit Natriumnitrit eine schwache rotbraune Färbung.

4.4'-Dibenzoyloxy-diphenylamin $C_{26}H_{19}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2NH$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4.4'-Dioxy-diphenylamin in alkal. Lösung (HELLER, *A.* **392**, 30). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

4-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-triphenylmethan $C_{33}H_{29}O_2N = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Triphenylchlormethan auf 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin in siedendem Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIELAND, DOLGOW, ALBERT, *B.* **52**, 897). — Nadeln (aus Benzol). F: 197—199°. — Gibt in Eisessig-Lösung mit Brom oder Eisenchlorid grüne, mit Natriumnitrit rote, mit Chromsäure tiefrotviolette Färbungen.

α-[Bis-(4-methoxy-phenyl)-amino]-triphenylmethan, Bis-[4-methoxy-phenyl]-triphenylmethylamin $C_{33}H_{29}O_2N = (C_6H_5)_3C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Triphenylmethyl (Ergw. Bd. V, S. 353) auf Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre (WIELAND, LECHER, *B.* **45**, 2605). — Prismen (aus Aceton). Schmilzt bei 156° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-amin, 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylamin $C_{21}H_{21}O_3N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3N$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin und 4-Jod-anisol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferpulver und Jod in siedendem Nitrobenzol (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 705). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 94,5°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, schwerer in Eisessig, Alkohol und Gasolin. — Liefert mit Brom in Benzol + Chloroform bei —15° die Verbindung $C_{21}H_{21}O_3NBr_3$ (s. u.). Gibt mit Antimonpentachlorid ein tiefblaues krystallines Additionsprodukt.

Verbindung $C_{21}H_{21}O_3NBr_3$. Zur Konstitution vgl. PUMMERER, ECKERT, GASSNER, *B.* **47**, 1496 Anm. 3. — *B.* Aus 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylamin und Brom in Benzol + Chloroform bei —15° (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 705). — Dunkelviolette Blättchen mit grünem Oberflächenglanz. F: 99° (Zers.) (W., W.). Leicht löslich in Alkoholen und in Chloroform mit indigoblauer Farbe, schwer löslich in Wasser (W., W.). — Bei mehrtägigem Aufbewahren einer Lösung in Chloroform erhält man x.x.x-Tribrom-tris-[4-methoxy-phenyl]-amin und 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylamin (W., W.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylamin (W., W.).

[β-Oxy-γ-phenoxy-propyl]-p-phenetidin $C_{17}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und Glycidphenyläther bei 120—130° (FOURNEAU, *C.* **1910** I, 1135; POULENC FRÈRES, FOUR., D. R. P. 228205; *C.* **1910** II, 1790; *Frdl.* **10**, 1173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95°. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Unlöslich in verd. Säuren.

[4-Oxy-anilino]-methansulfonsäure, Verbindung aus 4-Amino-phenol, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_7H_9O_4NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 452)* [1]. *B.* Zur Bildung des Natriumsalzes aus 4-Amino-phenol und Formaldehyd-Natriumdisulfit (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 70541; *Frdl.* **3**, 998) vgl. ABELIN, *A.* **411**, 233. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt in saurer Lösung mit Eisenchlorid erst eine grüne, dann eine blaue, zuletzt eine violette Färbung, mit Chromsäure eine bordeauxrote Färbung. — $NaC_7H_8O_4NS + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 90° braun, verkohlt bei weiterem Erhitzen.

Bis-[p-anisidino-methyl]-sulfon $C_{16}H_{20}O_4N_2S = O_2S(CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. BAZLEN, *B.* **60**, 1474. — *B.* Aus Bis-oxymethyl-sulfon (Diformaldehyd-sulfoxylsäure, Ergw. Bd. I, S. 303) und p-Anisidin in Äther + Methanol (BINZ, *B.* **50**, 1284). — Krystalle. F: 105° (BI.). — Färbt sich an der Luft etwas rötlich (BI.).

p-Anisidino-methansulfonsäure $C_8H_{11}O_4NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ [1]. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Anisidin, Formaldehyd und $NaHSO_3$ in heißer wäßrig-alkoholischer Lösung (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 130; *G.* **47** I, 202). — $NaC_8H_{10}O_4NS + H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

p-Phenetidino-methansulfonsäure, Verbindung aus p-Phenetidin, Formaldehyd und schwefliger Säure $C_9H_{13}O_4NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 452)* [1]. *B.* {Die Salze entstehen .... (LEPETIT, D. R. P. 209695; *C.* **1909** I, 1682; *Frdl.* **9**, 969}; *R. A. L.* [5] **26** I, 127; *G.* **47** I, 198). — Nadeln. F: 146° (Zers.); löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther und Chloroform (L.). — Zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 70—75° (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 128; *G.* **47** I, 199). Liefert beim Kochen mit

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

Wasser 6-Äthoxy-3-[4-äthoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (Syst. No. 3509) und eine Verbindung $C_{27}H_{33}O_6N_3S$ (s. u.) (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 173; *G.* **47** I, 206; vgl. L., MAFFEI, MAIMERI, *G.* **57**, 862; MAFFEI, *G.* **58**, 267). Beim Kochen mit verd. Salzsäure erfolgt teils Spaltung in p-Phenetidin, Formaldehyd und schweflige Säure, teils Umwandlung in 6-Äthoxy-3-[4-äthoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 173; *G.* **47** I, 205). Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in Methylen-di-p-phenetidin über (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 172; *G.* **47** I, 205). — Schmeckt erst säuerlich, dann schwach süß (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 128; *G.* **47** I, 199). — p-Phenetidinsalz $C_9H_{13}O_4NS + C_8H_{11}ON$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 137° unter Gelbfärbung (L., *R. A. L.* [5] **26** I, 128; *G.* **47** I, 200); zersetzt sich bei 140° (ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 242 Anm.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (L.). Gibt beim Erhitzen auf 150—160° eine Verbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ (s. u.) (L.).

Verbindung $C_{18}H_{18}O_2N_2S$. *B.* Aus dem p-Phenetidinsalz der p-Phenetidino-methansulfonsäure beim Erhitzen auf 150—160° (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 129; *G.* **47** I, 200). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192—193°. Löslich in siedendem Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

Verbindung $C_{27}H_{33}O_6N_3S$. *B.* Beim Kochen von p-Phenetidino-methansulfonsäure mit Wasser (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 173; *G.* **47** I, 206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° bis 161°. Schwer löslich in Essigester und siedendem Wasser, unlöslich in Benzol und Benzin.

Methylen-bis-[4-amino-phenol-äthyläther], Methylen-di-p-phenetidin, Di-p-phenetidino-methan $C_{17}H_{22}O_2N_2 = CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 452)*. *B.* Aus p-Phenetidino-methansulfonsäure beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (LEPETIT, *R. A. L.* [5] **26** I, 172; *G.* **47** I, 205). — F: 89°.

[4-Salicoyloxy-anilino]-methansulfonsäure $C_{14}H_{13}O_6NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Salicylsäure-[4-amino-phenylester] und Formaldehyd-Natriumdisulfit in Gegenwart von Natriumacetat in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung (ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 222; A., BÜRGI, P., D. R. P. 268174, 273221; *C.* **1914** I, 203, 1718; *Frdl.* **11**, 906; **12**, 678). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 134°; unlöslich in Wasser (A., P., *A.* **411**, 225). — Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen; sie gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette, mit Bromwasser eine violette Färbung (A., P., *A.* **411**, 223). — $NaC_{14}H_{12}O_6NS + H_2O$. Prismen (aus Methanol), Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 228° (A., P., *A.* **411**, 223). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $KC_{14}H_{12}O_6NS + H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol) (A., P.). — $Ca(C_{14}H_{12}O_6NS)_2 + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in Wasser (A., P.). — Verbindung mit Salicylsäure-[4-amino-phenylester] $C_{14}H_{13}O_6NS + C_{13}H_{11}O_3N$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 149° (A., *A.* **411**, 242). Wird durch heißes Wasser in die Komponenten gespalten. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Salicylsäure und 4-Amino-phenol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

[4-(3-Methyl-salicoyloxy)-anilino]-methansulfonsäure $C_{15}H_{15}O_6NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure-[4-amino-phenylester] (S. 148) und Formaldehyd-Natriumdisulfit bei Gegenwart von Natriumacetat in verd. Alkohol (ABELIN, *A.* **411**, 239). — Nadeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 134—136°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — $NaC_{15}H_{14}O_6NS + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 221—222°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid erst eine violette, dann eine grüne Färbung, die an der Luft allmählich verschwindet. Gibt mit Bromwasser eine violette Färbung.

[4-(4-Methyl-salicoyloxy)-anilino]-methansulfonsäure $C_{15}H_{15}O_6NS = HO_3S\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_3$ [1]). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 133—134° (ABELIN, *A.* **411**, 241). — $NaC_{15}H_{14}O_6NS + H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich bei 226—227°. Gibt mit Eisenchlorid erst eine violette Färbung, dann eine Trübung, mit Bromwasser eine violette Färbung.

α-p-Phenetidino-äthan-α-sulfonsäure $C_{10}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Phenetidin und Acetaldehyd-Natriumdisulfit in heißer wäßriger Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 255305; *C.* **1913** I, 354; *Frdl.* **11**, 923). — Natriumsalz. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

α-[4-Salicoyloxy-anilino]-äthan-α-sulfonsäure $C_{15}H_{15}O_6NS = CH_3\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Salicylsäure-[4-amino-phenylester] und Acetaldehyd-Natriumdisulfit bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (ABELIN, PERELSTEIN, *A.* **411**, 224; vgl. A., BÜRGI, P., D. R. P. 273221;

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

C. **1914** I, 1718; *Frdl.* **12**, 678). — $NaC_{15}H_{14}O_6NS + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr bei 149—150°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 100—110°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

α-[4-Salicoyloxy-anilino]-propan-α-sulfonsäure $C_{16}H_{17}O_6NS = C_2H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Salicylsäure-[4-amino-phenylester] und Propionaldehyd-Natriumdisulfit bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (Abelin, Perelstein, *A.* **411**, 225). — $NaC_{16}H_{16}O_6NS$. Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich an der Luft gelb. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

δ-[4-Salicoyloxy-anilino]-β-methyl-butan-δ-sulfonsäure $C_{18}H_{21}O_6NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Salicylsäure-[4-amino-phenylester] und Isovaleraldehyd-Natriumdisulfit (Abelin, *A.* **411**, 235). — Natriumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 126—127°. Zerfällt beim Aufbewahren.

4-[l-Menthyliden-amino]-phenol-methyläther, [l-Menthyliden]-p-anisidin, l-Menthon-[4-methoxy-anil] $C_{17}H_{25}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_8(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Menthon und p-Anisidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—180° (Reddelien, D. R. P. 301121; *C.* **1917** II, 714; *Frdl.* **13**, 1061). — Krystalle. F: 61—62°.

α-p-Phenetidino-benzylsulfonsäure $C_{15}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Phenetidin und Benzaldehyd-Natriumdisulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Abelin, *A.* **411**, 237). — $NaC_{15}H_{16}O_4NS + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 132—133°. Farbenreaktionen: A.

α-[4-Salicoyloxy-anilino]-benzylsulfonsäure $C_{20}H_{17}O_6NS = C_6H_5\cdot CH(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ [1]). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Salicylsäure-[4-amino-phenylester] und Benzaldehyd-Natriumdisulfit in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (Abelin, *A.* **411**, 236). — $NaC_{20}H_{16}O_6NS + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 117—119°. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid einen bräunlichen Niederschlag.

4-Benzalamino-phenol $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 453)*. Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung an Bleikathoden 4-Benzylamino-phenol (Brand, Höing, *Z. El. Ch.* **18**, 750).

4-[2-Nitro-benzalamino]-phenol $C_{13}H_{10}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 453)*. F: 163° (korr.) (Senier, Clarke, *Soc.* **105**, 1921). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., Cl. — Beim Belichten der Lösung in Benzol entsteht 2-Nitroso-benzoesäure-[4-oxy-anilid], das sich oberhalb 160° zersetzt.

4-[4-Azido-benzalamino]-phenol $C_{13}H_{10}ON_4 = N_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Schütteln von 1 Tl. 4-Azido-benzaldehyd mit 1 Tl. salzsaurem 4-Amino-phenol und 1 Tl. Natriumacetat in wäßr. Lösung (Forster, Judd, *Soc.* **97**, 260). — Goldbraune Tafeln (aus Benzol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in warmem Aceton und Äthylacetat, löslich in siedendem Methanol, schwer löslich in siedendem Benzol. — Wird durch konz. Schwefelsäure zersetzt. Einw. von Kalilauge: F., J.

4-[2-Nitro-benzalamino]-phenol-methyläther, [2-Nitro-benzal]-p-anisidin $C_{14}H_{12}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Gelb. F: 80—81° (korr.) (Senier, Clarke, *Soc.* **105**, 1922). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., Cl. — Beim Belichten der Lösung in Benzol entstehen geringe Mengen 2-Nitroso-benzoesäure-p-anisidid, das sich etwas unterhalb 200° zersetzt.

4-Benzalamino-phenol-benzyläther $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 4-Amino-phenol-benzyläther bei gelindem Erwärmen (Dains, Malleis, Meyers, *Am. Soc.* **35**, 971). — Schuppen (aus Gasolin). F: 118°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

4-[α-Phenyl-äthylidenamino]-phenol-methyläther, [α-Phenyl-äthyliden]-p-anisidin, Acetophenon-[4-methoxy-anil] $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetophenon und p-Anisidin bei Gegenwart von Zinkchlorid bei 165° (Reddelien, *A.* **388**, 187). — Gelbe Krystalle. F: 86°. Kp_{28}: 225°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

4-[α-Phenyl-äthylidenamino]-phenol-äthyläther, [α-Phenyl-äthyliden]-p-phenetidin, Acetophenon-[4-äthoxy-anil] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 454)*. *B.* Aus Acetophenon und p-Phenetidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 165° bis 185° (Reddelien, *A.* **388**, 189). — F: 88°.

[1]) Zur Konstitution vgl. Ergw. Bd. I, S. 303 Anm. 2.

4-[α-Phenyl-propylidenamino]-phenol-methyläther, [α-Phenyl-propyliden]-p-anisidin, Propiophenon-[4-methoxy-anil] $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5):N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Propiophenon und p-Anisidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—200° im Kohlendioxyd-Strom (REDDELIEN, *B.* 47, 1367). — Citronengelbe Nadeln (aus Hexan). F: 96°. Kp_{11}: 205—206°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

4-Cinnamalamino-phenol-methyläther, Cinnamal-p-anisidin $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Zimtaldehyd und p-Anisidin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* 113, 31). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 119° (korr.). Wird durch Eisessig in eine scharlachrote Form umgewandelt. Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., G. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Cinnamalamino-phenol-äthyläther, Cinnamal-p-phenetidin $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtaldehyd und p-Phenetidin in Alkohol (SENIER, GALLAGHER, *Soc.* 113, 32). — Schwach grünliche Tafeln. F: 108° (korr.). Wird durch Eisessig in eine in roten Prismen krystallisierende Form umgewandelt.

4-[Diphenylmethylen-amino]-phenol, Benzophenon-[4-oxy-anil] $C_{19}H_{15}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 455). B.* Aus Benzophenon und 4-Amino-phenol in Gegenwart von wenig Jod bei 160° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 39).

4-[Diphenylmethylen-amino]-phenol-methyläther, Diphenylmethylen-p-anisidin, Benzophenon-[4-methoxy-anil] $C_{20}H_{17}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzophenon und p-Anisidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160° (REDDELIEN, *A.* 388, 188) oder besser in Gegenwart von etwas Bromwasserstoffsäure bei 180—200° im Kohlendioxyd-Strom (R., *B.* 47, 1361). Aus Benzophenon-[4-oxy-anil] und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (R., *A.* 388, 189). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 70°; Kp_{13}: 248°; leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol (R., *A.* 388, 188). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung in Benzol entsteht zunächst ein orangerotes Salz, das mehr als 2 HCl enthält und beim Aufbewahren in das Salz $C_{20}H_{17}ON + HCl$ übergeht (R., *B.* 47, 1362). Verseifung durch verdünnte wäßrige und wäßrig-alkoholische Salzsäure: R., *B.* 47, 1363. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (R., *B.* 47, 1356). — $C_{20}H_{17}ON + HCl$. Goldgelbe Krystalle (R., *B.* 47, 1362).

4-[Diphenylmethylen-amino]-phenol-äthyläther, Diphenylmethylen-p-phenetidin, Benzophenon-[4-äthoxy-anil] $C_{21}H_{19}ON = (C_6H_5)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzophenon und p-Phenetidin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 165° (REDDELIEN, *A.* 388, 190). — Gelbe Krystalle. Kp_{20}: 257—260°.

Fluorenon-[4-oxy-anil] $C_{19}H_{13}ON = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! C:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Fluorenon und 4-Amino-phenol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 170° (REDDELIEN, *B.* 43, 2480) oder in Gegenwart von wenig Jod bei 150° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] 89, 45). — Dunkelbraune Platten mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol); gibt beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren den Krystallalkohol ab und wird gelb (R.). F: 218—219° unter Rotfärbung (R.), 214° (K.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin (R.). — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nur langsam verseift (R.). — Löslich in Alkalien mit dunkelroter Farbe (R.), in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (K.).

4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon-[4-methoxy-anil], 4-Methoxy-anil des 4.4'-Dichlor-chalkons $C_{22}H_{17}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot C(C_6H_4Cl):N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. V, S. 310) und p-Anisidin in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur, neben dem 4-Methoxy-anil des 4-Chlor-β-p-anisidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenons (STRAUS, *A.* 393, 333). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 173,5°. — Bei der Einw. von konz. Salzsäure in Eisessig oder beim Kochen des Pikrats mit Alkohol entstehen 4.4'-Dichlor-chalkon und p-Anisidin. Liefert mit p-Anisidin in siedendem Benzol das 4-Methoxy-anil des 4-Chlor-β-p-anisidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenons (Syst. No. 1873). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — $C_{22}H_{17}ONCl_2 + HCl$. Hellgelb. F: 166° (Zers.). Liefert mit überschüssigem Chlorwasserstoff ein rotgelbes, sehr leicht lösliches Polyhydrochlorid. — Pikrat $C_{22}H_{17}ONCl_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rotgelbe Nadeln. F: 151—151,5° (Zers.).

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{12}H_9O_2N = O:C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 456).* Zur *Darstellung* aus Phenol, 4-Amino-phenol und Natriumhypochlorit vgl. HELLER, *A.* 392, 26. — Metallglänzende braune Blätter (aus Aceton + Ligroin), Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 160° (unter schwacher Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol mit roter Farbe. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Sodalösung. — Gibt bei der Reduktion mit $NaHSO_3$-Lösung, mit Natriumthiosulfat und Essigsäure oder

mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung 4.4'-Dioxy-diphenylamin (H., *A.* **392**, 29). Wird durch 75%ige Schwefelsäure nicht verändert, durch konz. Schwefelsäure sulfuriert (H., *A.* **392**, 29). Bei der Einw. von verd. Salzsäure entstehen Hydrochinon, geringe Mengen 4-Amino-phenol und 2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (H., *A.* **392**, 28; **418**, 266). Gibt mit Anilin und etwas Eisessig in Alkohol 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil (s. u.); reagiert analog mit o- und p-Toluidin, vic. m-Xylidin und N-Acetyl-p-phenylendiamin (H., *A.* **392**, 31). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (H., *A.* **392**, 29).

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{24}H_{19}O_2N_3$ = HO·C_6H_2(:N·C_6H_5)$_2$·NH·C_6H_4·OH bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] durch Einw. von Anilin und etwas Eisessig in Alkohol, zweckmäßig unter Zusatz von Chloranil (HELLER, *A.* **392**, 31). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 1878). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig eine leicht oxydierbare Leukoverbindung. Wird durch alkoh. Salzsäure bei Siedetemperatur, durch alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief violettrot.

[Formel: C_6H_5·N / HO·(Ring)·N:C_6H_4:O / C_6H_5·N]

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid $C_{26}H_{23}O_2N_3$ = HO·C_6H_2(:N·C_6H_4·CH_3)$_2$·NH·C_6H_4·OH bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] durch Einw. von o-Toluidin und Eisessig in Alkohol (HELLER, *A.* **392**, 34). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 227° an, ist bei 240° völlig geschmolzen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{26}H_{23}O_2N_3$ = HO·C_6H_2(:N·C_6H_4·CH_3)$_2$·NH·C_6H_4·OH bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] durch Einw. von p-Toluidin und Eisessig in Alkohol (HELLER, *A.* **392**, 34). — Dunkelgefärbte Krystalle (aus Toluol). F: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Toluol und Essigester, leichter in Aceton und Chloroform. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, bald verblassender Farbe.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil] $C_{28}H_{27}O_2N_3$ = HO·C_6H_2[:N·C_6H_3(CH_3)$_2$]$_2$·NH·C_6H_4·OH bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] durch Einw. von vic.-m-Xylidin und Eisessig in Alkohol (HELLER, *A.* **392**, 38). — Dunkelbraune Nadeln (aus Xylol). F: 280°. Schwer löslich in Toluol, Aceton, Eisessig und Alkohol, löslich in Amylalkohol. Unlöslich in wäßr. Alkalien.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil] $C_{28}H_{25}O_4N_5$ = HO·C_6H_2(:N·C_6H_4·NH·CO·CH_3)$_2$·NH·C_6H_4·OH bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] durch Einw. von N-Acetyl-p-phenylendiamin und Eisessig in Alkohol (HELLER, *A.* **392**, 36). — Dunkelviolettbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 285°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-anil] $C_{12}H_{10}ON_2$ = HN:C_6H_4:N·C_6H_4·OH s. S. 21.

2-Chlor-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_8O_2NCl$ = HO·C_6H_4·N:C_6H_3Cl:O. Vgl. Benzochinon-(1.4)-mono-[2-chlor-4-oxy-anil], S. 144.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_7NCl$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{O_4Cl}$>O:$C_6H_4$:N(O)·$C_6H_4$·O·$CH_3$. *B.* Durch Nitrierung von Anisol mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und nachfolgende Umsetzung mit Überchlorsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1480; *Z. ang. Ch.* **32**, 363). — Rotbraune, kupferglänzende Nadeln (aus Aceton + Ligroin), grünglänzende Nadeln (aus Tetrachloräthan und Benzol). Enthält nach dem Trocknen im Vakuum $^1/_2$ Mol Krystallwasser. Zersetzt sich bei 155°. Leicht löslich in Tetrachloräthan, Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Gasolin. Die Lösungen sind in dicker Schicht rot, in dünner Schicht oder bei großer Verdünnung blau. Löslich in konz. Salzsäure mit violetter Farbe. — Geht beim Eintragen in Pyridin, bei der Einw. von Natriumjodid in Aceton oder beim Schütteln einer Lösung in Aceton oder Chloroform mit Kaliumcarbonat, Kaliumhydroxyd oder Zinkstaub in Bis-[4-methoxy-phenyl]-stickstoffoxyd (CH_3·O·C_6H_4)$_2$N:O (Syst. No. 1937) über. Durch Einw. von Natriumjodid in Aceton und nachfolgende Reduktion mit schwefliger Säure erhält man 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_7NCl$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5}{O_4Cl}$>O:$C_6H_4$:N(O)·$C_6H_4$·O·$C_2H_5$. *B.* Durch Nitrierung von Phenetol mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und nachfolgende Umsetzung mit Überchlorsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1484). — Violettbraune Krystalle. Sintert bei 95°, zersetzt sich bei 114°. Löslich in Aceton mit blauvioletter Farbe. — Liefert beim Eintragen in Pyridin Bis-[4-äthoxy-phenyl]-stickstoffoxyd (C_2H_5·O·C_6H_4)$_2$N:O (Syst. No. 1937).

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-acetoxy-anil] $C_{14}H_{11}O_3N = O:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HELLER, *A.* **392**, 28). — Zinnoberrote Nadeln (aus Ligroin). F: 115—116°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

5-[4-Acetoxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{26}H_{21}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus obenstehender Verbindung und Anilin in Alkohol + Eisessig (H., *A.* **392**, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in heißem Benzol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. — Die anfangs rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird hellgrün.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{13}H_{11}O_2N = O:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Vgl. Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil], S. 144.

Naphthochinon-(1.4)-[4-oxy-anil] $C_{16}H_{11}O_2N = O:C_{10}H_6:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Vgl. Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-naphthyl-(1)-imid], S. 144.

Benzil-mono-[4-oxy-anil] $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Benzil mit 4-Amino-phenol und etwas Jod auf 150° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 43). — Gelbe Blätter (aus Benzol). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

1.7-Bis-[4-methoxy-phenylimino]-hepten-(2)-on-(4) $C_{21}H_{22}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Perchlorat entsteht aus β-[Furyl-(2)]-acrolein und p-Anisidin bei Gegenwart von Überchlorsäure in Alkohol (KÖNIG, *J. pr.* [2] **88**, 214). — $C_{21}H_{22}O_3N_2 + HClO_4$. F: ca. 115°. Lichtabsorption der alkoh. Lösung: K.

4-Salicylalamino-phenol $C_{13}H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 457)*. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 140° (MANCHOT, *A.* **388**, 133).

4-[2-Methoxy-benzalamino]-phenol $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und 4-Amino-phenol (MANCHOT, *A.* **388**, 133). — Blättchen (aus Methanol). F: 168°.

4-Salicylalamino-phenol-methyläther, Salicylal-p-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 457)*. F: 84° (MANCHOT, *A.* **388**, 133).

4-Anisalamino-phenol $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 458)*. F: 188° (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1171). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

4-[4-Oxy-benzalamino]-phenol-methyläther, [4-Oxy-benzal]-p-anisidin $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und 4-Oxy-benzaldehyd (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2470). — Hellgelbe Tafeln (aus Xylol). F: 211—211,5° (korr.). Farbänderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

4-Anisalamino-phenol-methyläther, Anisal-p-anisidin $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 458)*. Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 146—147° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1171). Veränderungen beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

4-Anisalamino-phenol-benzyläther $C_{21}H_{19}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd und 4-Amino-phenol-benzyläther (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 971). — F: 150°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol.

4-[6-Oxy-3-methyl-benzalamino]-phenol $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-phenol (MANCHOT, *A.* **388**, 129). — Orangerote Krystalle. F: 171°.

4-[6-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-phenol $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-phenol (MANCHOT, *A.* **388**, 130). — Krystalle. F: 190,5°.

4-[6-Oxy-3-methyl-benzalamino]-phenol-methyläther, [6-Oxy-3-methyl-benzal]-p-anisidin $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und p-Anisidin (MANCHOT, *A.* **388**, 130). — Gelbliche Blättchen. F: 122°.

4-[6-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-phenol-methyläther, [6-Methoxy-3-methyl-benzal]-p-anisidin $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd und p-Anisidin (MANCHOT, *A.* **388**, 130). — Schwach gelblichgrüne Nadeln. F: 90°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-oxy-anil] $C_{17}H_{13}O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-phenol und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2083; MANCHOT, *A.* **388**, 121). — Existiert in zwei Formen, die sich ineinander umwandeln lassen. a) Gelbe Form. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Amylalkohol). F: 222° (M.).

Geht bei längerer Berührung mit der alkoh. Mutterlauge oder bei langsamer Krystallisation aus weniger konz. Lösungen in die orangegelbe Form über (M.; vgl. S., Cl.). b) Orangegelbe Form (von MANCHOT als „rote Form" bezeichnet). Orangegelbe Prismen. F: 226° (M.), 229,5° (korr.; Zers.) (S., Cl.). Läßt sich durch kurzes Kochen mit Alkohol oder Amylalkohol und nachfolgende rasche Krystallisation in die gelbe Form umwandeln (M.). — Beide Formen werden durch Natronlauge leicht gespalten (M.).

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-[4-oxy-anil] $C_{19}H_{17}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) und 4-Amino-phenol (MANCHOT, *A.* **388**, 122). — Schwach grünlichgelbe Prismen. F: 188°.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-methoxy-anil] $C_{18}H_{15}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und p-Anisidin in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2083; MANCHOT, *A.* **388**, 123). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Amylalkohol). F: 111—112° (korr.) (S., Cl.), 108° (M.). Farbänderungen bei verschiedenen Temperaturen: S., Cl. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (S., Cl.).

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton-[4-oxy-anil] $C_{18}H_{15}O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-phenol und Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—200° (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **35**, 432). — Dunkelgrüne Schuppen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 210—220°. Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in kalter Natronlauge.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{11}O_3N = O:C_6H_3(O \cdot CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Vgl. Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-3-methoxy-anil], S. 145.

4-[2-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-phenol-methyläther, [2-Oxy-3-methoxy-benzal]-p-anisidin $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol (SENIER, SHEPHEARD, CLARKE, *Soc.* **101**, 1958). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther). F: 95° (korr.).

4-[4-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-phenol, 4-Vanillalamino-phenol $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 458).* Braune Tafeln (aus Xylol). Zersetzt sich von 170° an, schmilzt bei 201—202° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 456).

4-[4-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-phenol-methyläther, Vanillal-p-anisidin $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 458).* *B.* Aus p-Anisidin und Vanillin in siedendem Benzol (WHEELER, *Am. Soc.* **35**, 977). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroin), fast farblose Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 133,5° (korr.) (WH.), 132° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 457). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei verschiedenen Temperaturen: S., F.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(4) $C_{16}H_{11}O_3N = O:C_{10}H_5(OH):N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Vgl. 4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2), S. 145.

[d-Glucose]-[4-äthoxy-anil] $C_{14}H_{21}O_6N = C_6H_{12}O_5:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_{11}O_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 459).* Verhalten im Organismus: HEWITT, *Biochem. J.* **7**, 208.

b) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Mono- und Polycarbonsäuren.

4-Formamino-phenol-methyläther, Ameisensäure-p-anisidid, Form-p-anisidid $C_8H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 459).* Gleichgewicht und Geschwindigkeit der Reaktion $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + HCO_2H \rightleftharpoons CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CHO + H_2O$ in wäßr. Pyridin bei 100°: DAVIS, *Ph. Ch.* **78**, 362; D., RIXON, *Soc.* **107**, 733.

N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin $C_{27}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-phenol-benzyläther und Orthoameisensäure-äthylester auf dem Wasserbad (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 971). — Krystalle (aus Benzol). F: 153°. Löslich in Chloroform, Aceton und Alkohol. — Liefert mit Malonester [4-Benzyloxy-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-benzyloxy-anilid] (S. 178). Beim Erwärmen mit Cyanessigsäureäthylester auf 120—130° erhält man 4-Amino-phenol-benzyläther und [4-Benzyloxy-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-nitril (S. 177). Beim Erwärmen mit Acetessigester auf 120—125° bilden sich α-[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-acetessigsäure-äthylester und α-[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-benzyloxy-anilid] (S. 177). — $C_{27}H_{24}O_2N_2 + HCl$. F: 261°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Pikrat $C_{27}H_{24}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton). F: 209°.

4-Acetamino-phenol $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 460).* *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-phenol-hydrochlorid mit Eisessig, Acetanhydrid und wasserfreiem

Natriumacetat auf 135—140° (WOROSHZOW, Ж. 48, 788; *J. pr.* [2] 84, 530). — F: 166° bis 167° (unkorr.) (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* 101, 1766), 168—169° (CLAISEN, *A.* 418, 106; FUCHS, *M.* 38, 338). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur 2.6-Dibrom-4-acetamino-phenol (F.). Kondensation mit Benzoldiazoniumchlorid: W.; H., R. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 291499; *C.* 1916 I, 956; *Frdl.* 13, 501. Verwendung zum Haltbarmachen von Wasserstoffperoxyd-Lösungen: SCHLAUGK, D. R. P. 242324; *C.* 1912 I, 296.

4-Chloracetamino-phenol $C_8H_8O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-phenol und Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1442). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol, Wasser, Benzol oder Chloroform). F: 144,5—146° (korr.).

4-Acetamino-phenol-methyläther, Essigsäure-p-anisidid, Acet-p-anisidid, Methacetin $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 461)*. Geschwindigkeit der Chlorierung in Eisessig mit N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure bei 16°: ORTON, KING, *Soc.* 99, 1374. — $2C_9H_{11}O_2N + HI$. Krystalle. F: 125—127° (EMERY, *Am. Soc.* 38, 145). — $2C_9H_{11}O_2N + HI + 2I$. Rotbraune bis rubinrote Krystalle. F: 142—143° (E.).

4-Chloracetamino-phenol-methyläther, Chloressigsäure-p-anisidid $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin und Chloracetylchlorid in Benzol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 257) in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 137). — Säulen (aus Benzol) oder Prismen (aus Alkohol). F: 122° (B., FR.), 121,5° bis 122,5° (korr.) (J., H.). Löslich in Alkohol und Äther (B., FR.; J., H.), in Chloroform (J., H.), in Eisessig und Essigester (B., FR.), unlöslich in Wasser (B., FR.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumrhodanid in Alkohol Rhodanessigsäure-p-anisidid (B., FR.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

4-Thioacetamino-phenol-methyläther, Thioessigsäure-p-anisidid $C_9H_{11}ONS = CH_3 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Acet-p-anisidid und Phosphorpentasulfid beim Kochen in Toluol (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* 407, 207). — Blättchen (aus Benzin oder Wasser). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge 6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol (Syst. No. 4222).

4-Acetamino-phenol-äthyläther, Essigsäure-p-phenetidid, Acet-p-phenetidid, Phenacetin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 461)*. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 410. Löslich in Wasser bei 15° zu 0,07%. Löslichkeit in den wäßr. Lösungen organischer Salze: NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 175. Bei 20—25° lösen sich in 100 g reinem Pyridin ca. 17 g, in 100 g 50%igem wäßr. Pyridin ca. 29 g Phenacetin (DEHN, *Am. Soc.* 39, 1401). Thermische Analyse der binären Systeme mit Thymol und mit Salol (Eutektikum bei 37,5° und 96 Gew.-% Salol): QUERCIGH, CAVAGNARI, *C.* 1913 I, 560. Über das „Tanzen" von Phenacetin auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* 1919 I, 684. — Liefert beim Behandeln mit N.2.4-Trichlor-acetanilid und Salzsäure in Eisessig 2-Chlor-4-acetamino-phenetol (ORTON, KING, *Soc.* 99, 1190; vgl. HURST, THORPE, *Soc.* 107, 936); Geschwindigkeit dieser Chlorierung bei 16°: O., K., *Soc.* 99, 1374. Beim Behandeln von Phenacetin mit Jodmonochlorid in heißer konzentrierter Salzsäure entsteht 2-Jod-4-acetamino-phenetol (COHN, *P. C. H.* 53, 33). Bei Einw. von Selendioxyd in konz. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{37}O_{10}N_3SSe + H_2O$ (Nadeln, die bei etwa 260° unter Zersetzung schmelzen) (Höchster Farbw., D. R. P. 299510; *C.* 1917 II, 509; *Frdl.* 13, 940). — Über die physiologische Wirkung und die Umwandlung von Phenacetin im Organismus vgl. ROHDE in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. I [Berlin 1923], S. 1072. — Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Krystalltracht und der Bildung eines Nitroderivats: TUNMANN, *C.* 1917 II, 139). Nachweis und Bestimmung als Perjodid: EMERY, *C.* 1914 II, 1127; *Am. Soc.* 38, 148. Bestimmung neben Salol: EMERY, SPENCER, LE FEBVRE, *C.* 1915 II, 812. Nachweis und Bestimmung von Phenacetin neben Acetanilid: SCHAEFER, *C.* 1910 II, 886; E.

$2C_{10}H_{13}O_2N + HI$. Nadeln. F: 147—148° (E., *Am. Soc.* 38, 145). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{10}H_{13}O_2N + HI + 2I$. Rubinrote bis rotbraune Krystalle. F: 124—125° (in zugeschmolzener Capillare) (E.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + HI + 4I$. F: 133—134° (E.). Unlöslich in mäßig konzentrierter Jod-Kaliumjodid-Lösung. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft. — Phenacetin-Kalium $KC_{10}H_{12}O_2N$. *B.* Aus Phenacetin und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, *Am. Soc.* 37, 2294). Krystalle. Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak.

4-Acetamino-phenol-[γ-brom-propyläther] $C_{11}H_{14}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol und 1.3-Dibrom-propan beim Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2223). — Bräunliche Tafeln (aus Alkohol). F: 133—135°. Löslich in kaltem Aceton und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Toluol und Äther.

4-Acetamino-phenol-allyläther $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol und Allylbromid beim Kochen mit Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, *A.* **418**, 106) oder beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 60° bis 80° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 332204; *C.* **1921** II, 648; *Frdl.* **13**, 814). Beim Kochen von 4-Amino-phenol-allyläther mit Acetanhydrid oder von salzsaurem 4-Amino-phenol-allyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 310967; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 813). — Blättchen (aus Wasser, verdünntem Alkohol, Benzol oder Essigsäure). F: 93° (CL.), 94° (Ges. f. chem. Ind.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Wasser (Ges. f. chem. Ind.). — Färbt sich beim Aufbewahren violett (CL.). Liefert beim Erhitzen für sich sowie beim Kochen mit Dimethylanilin im Wasserstoffstrom 5-Acetamino-2-oxy-1-allyl-benzol (CL.). — Wirkt stark narkotisch (Ges. f. chem. Ind.).

4-Acetamino-diphenyläther $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Amino-diphenyläther (MAILHE, *C. r.* **154**, 1241; *Bl.* [4] **11**, 1014). — Blättchen. F: 99°.

4-Acetamino-phenol-[β-oxy-äthyläther], Äthylenglykol-mono-[4-acetamino-phenyläther] $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol beim Kochen mit Glykolchlorhydrin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit Äthylenoxyd auf 150° im Rohr (BAYER & Co., D. R. P. 280225; *C.* **1914** II, 1333; *Frdl.* **12**, 687). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch oder monoklin (Cow, *C.* **1919** III, 68). F: 120° (B. & Co.; Cow). Bei 0° lösen sich in Wasser 1,1%, bei 50° 9,2% (Cow). — Physiologische Wirkung: Cow; B. & Co. Schicksal im Organismus: Cow.

4-Acetamino-phenol-[β.γ-dioxy-propyläther], Glycerin-α-[4-acetamino-phenyläther] $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol beim Kochen mit Glycerin-α-monochlorhydrin in wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit Glycerin und Natriumacetat auf 200—210° (BAYER & Co., D. R. P. 280225; *C.* **1914** II, 1333; *Frdl.* **12**, 687). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Wasser und Alkohol.

[4-Acetamino-phenyl]-acetat, O.N-Diacetyl-[4-amino-phenol] $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 464)*. Zur Nitrierung vgl. auch REVERDIN, MELDOLA, *Bl.* [4] **13**, 990; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **36**, 455 Anm. 3.

O.N-Bis-chloracetyl-[4-amino-phenol] $C_{10}H_9O_3NCl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Amino-phenol und Chloracetylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 134). — Krystalle (aus Toluol). F: 170—171° (korr.).

4-Chloracetamino-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäure und Chloracetylchlorid in verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2436). — Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol Essigsäure, die bei 100° im Vakuum über Schwefelsäure abgespalten wird. Schmilzt bei 167—170° zu einer braunen Flüssigkeit.

4-Chloracetamino-phenoxyessigsäure-methylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chloracetamino-phenoxyessigsäurechlorid beim Kochen mit Methanol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2436). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—173°. Löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und in Benzol.

4-Chloracetamino-phenoxyessigsäurechlorid $C_{10}H_9O_3NCl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus 4-Chloracetamino-phenoxyessigsäure beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2436). — Tafeln (aus Toluol). F: 147—152° (Zers.). Löslich in Aceton, schwer löslich in Chloroform und Toluol.

4-Chloracetamino-phenoxyessigsäure-amid $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäure-amid und Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2423). — Nadeln (aus Wasser). F: 195—196,5° (korr.). Schwer löslich in absol. Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und kaltem Wasser. — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl + C_6H_{12}N_4$. Krystalle. Löslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Aceton, absol. Alkohol und Chloroform.

[4-Chloracetamino-phenoxyacetyl]-harnstoff $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [4-Amino-phenoxyacetyl]-harnstoff beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2435). Aus 4-Chloracetamino-phenoxyessigsäurechlorid beim Kochen mit Harnstoff in Benzol (J., H., *Am. Soc.* **39**, 2436). — Nadeln (aus Eisessig). F: 238—240° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Eisessig.

γ-[4-Acetamino-phenoxy]-buttersäurenitril $C_{12}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol-[γ-brom-propyläther] beim Erwärmen mit

Kaliumcyanid in verd. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2224). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol.

[4-Acetamino-phenyl]-salicylat, N-Acetyl-O-salicoyl-[4-amino-phenol], Salophen $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 465)*. *B.* Zur Bildung aus [4-Amino-phenyl]-salicylat durch Behandeln mit Acetanhydrid in Eisessig vgl. BREWSTER, *Am. Soc.* **40**, 1137. — F: 187° (BR.). Triboluminescenz: VAN ECK, *C.* **1911** II, 343.

4-Acetamino-phenol-[β-methylanilino-äthyläther] $C_{17}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Acetamino-phenol mit Methyl-[β-brom-äthyl]-anilin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. BRAUN, HEIDER, MÜLLER, *B.* **50**, 1646). — Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Leicht löslich in verd. Säuren.

4-[Methylacetylamino]-phenol, 4-[Acetylmethylamino]-phenol $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 466)*. *B.* Aus schwefelsaurem 4-Methylamino-phenol in Wasser beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2197). Aus N-Methyl-O.N-diacetyl-[4-amino-phenol] bei Einw. von verd. Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2076). — Schuppen (aus Wasser). F: 245° (M., Ho.). — Liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig je nach den Bedingungen 2-Nitro-4-[methylacetylamino]-phenol oder 2.6-Dinitro-4-[methylacetylamino]-phenol (M., Ho.).

[4-(Methylacetylamino)-phenyl]-acetat, N-Methyl-O.N-diacetyl-[4-amino-phenol] $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 466)*. *B.* Aus 4-Methylamino-phenol durch Lösen in Acetanhydrid, Zufügen von wenig konz. Schwefelsäure und Aufbewahren des Reaktionsgemisches bei Zimmertemperatur (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2076). — Bei Einw. von verd. Natronlauge entsteht 4-[Methylacetylamino]-phenol.

4-[Methylacetylamino]-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[Methylacetylamino]-phenol beim Kochen mit Chloressigsäure und 2 Mol Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2197). — Prismen (aus Wasser). F: 151—152° (korr.). Löslich in Alkohol und Essigester, schwer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Toluol und Chloroform.

2'.4'-Dinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-acetoxy-N-acetyl-diphenylamin bei kurzem Kochen mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 548). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 195°. — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht 2'.4'.x-Trinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin (S. 187).

2'.4'-Dinitro-4-[β-oxy-äthoxy]-N-acetyl-diphenylamin $C_{16}H_{15}O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.'4'-Dinitro-4-[β-oxy-äthoxy]-diphenylamin beim Erwärmen mit Eisessig auf 70° (BAYER & Co., D. R. P. 280225; *C.* **1914** II, 1333; *Frdl.* **12**, 688). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

2'.4'-Dinitro-4-acetoxy-N-acetyl-diphenylamin $C_{16}H_{13}O_7N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin beim Behandeln mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 547). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 2'.4'.x.x-Tetranitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin (S. 195). Bei kurzem Kochen mit Natriumcarbonat in verd. Alkohol entsteht 2'.4'-Dinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin.

4.4'-Diacetoxy-N-acetyl-diphenylamin $C_{18}H_{17}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ *(S. 468)*. Rosa Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132,5° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 25; KNOLL & Co., D. R. P. 241853; *C.* **1912** I, 178; *Frdl.* **10**, 180).

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-acetamidin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 468)*. Hydrochlorid (Holocain). Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: BERCZELLER, SEINER, *Bio. Z.* **84**, 97. Gibt mit Permanganat einen braunen, mit Bromwasser einen gelben Niederschlag (HANKIN, *Analyst* **36**, 4, 5).

4-Propionylamino-phenol-äthyläther, Propionsäure-p-phenetidid $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Phenetidin mit Propionsäure (ANONYMUS, *C.* **1919** II, 871). — Krystallines Pulver von schwach bitterem Geschmack. F: 120°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Wirkt milder als Phenacetin. — $2C_{11}H_{15}O_2N + HI + 2I$. Grünlich-bronzefarbene Krystalle (aus Eisessig oder Propionsäure). F: 121—123° (in zugeschmolzener Capillare) (EMERY, *Am. Soc.* **38**, 149). Leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, mäßig in verd. Alkohol und in Essigsäure. — $2C_{11}H_{15}O_2N + HI + 4I$. Dunkelrote Nadeln. F: 92—94° (E.). Leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, mäßig löslich in verd. Alkohol und in Essigsäure.

4-[α-Brom-isovalerylamino]-phenol-äthyläther, α-Brom-isovaleriansäure-p-phenetidid $C_{13}H_{18}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und α-Brom-isovalerylbromid in Benzol (BERGELL, D. R. P. 277022; *C.* **1914** II, 552; *Frdl.* 11, 940). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 151° (B.). — Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, Aceton, Benzol, Essigester und Benzin, leichter in Chloroform und Glycerin, sehr leicht in siedendem Alkohol (J. D. RIEDEL, *P. C. H.* 55, 4; *C.* **1914** I, 697). — Nachweis und Prüfung auf Reinheit: R. — Wird unter dem Namen „Phenoval" als Sedativum und Hypnoticum empfohlen (B.; R.).

4-Isovalerylamino-phenol-allyläther $C_{14}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenol-allyläther und Isovaleriansäure anfangs bei 105°, dann bei 150° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 310967; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* 13, 814). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 95°.

4-[α-Brom-isovalerylamino]-phenol-allyläther $C_{14}H_{18}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenol-allyläther und α-Brom-isovalerylbromid in Äther bei Gegenwart von Natriumcarbonat (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 310967; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* 13, 814). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

[4-Isovalerylamino-phenyl]-salicylat, N-Isovaleryl-O-salicoyl-[4-amino-phenol] $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-salicylat durch Kondensation mit Isovalerylchlorid (ABELIN, LICHTENSTEIN-ROSENBLAT, D. R. P. 291878; *C.* **1916** I, 1210; *Frdl.* 12, 700). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Aceton.

[4-(α-Brom-isovalerylamino)-phenyl]-salicylat, N-[α-Brom-isovaleryl]-O-salicoyl-[4-amino-phenol] $C_{18}H_{18}O_4NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-salicylat durch Kondensation mit dem Chlorid oder dem Bromid der α-Brom-isovaleriansäure (ABELIN, LICHTENSTEIN-ROSENBLAT, D. R. P. 291878; *C.* **1916** I, 1210; *Frdl.* 12, 699). Aus [4-Isovalerylamino-phenyl]-salicylat beim Erwärmen mit Brom in Chloroform (A., L.-R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Chloroform und Aceton. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Physiologische Wirkung: A., L.-R.

[4-(Diäthyl-bromacetamino)-phenyl]-salicylat, N-[Diäthyl-bromacetyl]-O-salicoyl-[4-amino-phenol] $C_{19}H_{20}O_4NBr = (C_2H_5)_2CBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-salicylat beim Behandeln mit dem Chlorid oder dem Bromid der Diäthylbromessigsäure und Pyridin in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol; an Stelle von Pyridin können auch Chinolin oder Dimethylanilin Verwendung finden (ABELIN, LICHTENSTEIN-ROSENBLAT, D. R. P. 297243; *C.* **1917** I, 834; *Frdl.* 13, 810). — Blättchen (aus Alkohol). F: 101—102°. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

Myristinsäure-[4-oxy-anilid] $C_{20}H_{33}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit 4-Amino-phenol im Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 112). — Nadeln. F: 113°. Kp_{10}: 206°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Myristinsäure-[4-methoxy-anilid], Myristinsäure-p-anisidid $C_{21}H_{35}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Myristinsäure und p-Anisidin beim Erhitzen im Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101,5°. Kp_{10}: 215,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Myristinsäure-[4-äthoxy-anilid], Myristinsäure-p-phenetidid $C_{22}H_{37}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{12}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Myristinsäure und p-Phenetidin beim Erhitzen im Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 118). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Kp_{10}: 228,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton, heißem Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Palmitinsäure-[4-oxy-anilid] $C_{22}H_{37}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit 4-Amino-phenol im Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Kp_{10}: 225,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Palmitinsäure-[4-methoxy-anilid], Palmitinsäure-p-anisidid $C_{23}H_{39}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitinsäure beim Erhitzen mit p-Anisidin im Rohr auf 230° (DE'CONNO, *G.* 47 I, 115). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Kp_{10}: 238°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Palmitinsäure-[4-äthoxy-anilid], Palmitinsäure-p-phenetidid $C_{24}H_{41}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Palmitinsäure beim Erhitzen mit p-Phenetidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 119). — Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. Kp_{10}: 250°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

Stearinsäure-[4-oxy-anilid] $C_{24}H_{41}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit 4-Amino-phenol im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Kp_{10}: 239,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Stearinsäure-[4-methoxy-anilid], Stearinsäure-p-anisidid $C_{25}H_{43}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Stearinsäure beim Erhitzen mit p-Anisidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Kp_{10}: 259,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Stearinsäure-[4-äthoxy-anilid], Stearinsäure-p-phenetidid $C_{26}H_{45}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Stearinsäure beim Erhitzen mit p-Phenetidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Kp_{10}: 269,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Arachinsäure-[4-oxy-anilid] $C_{26}H_{45}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Arachinsäure beim Erhitzen mit 4-Amino-phenol im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 113). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Kp_{10}: 259°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Arachinsäure-[4-methoxy-anilid], Arachinsäure-p-anisidid $C_{27}H_{47}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Arachinsäure und p-Anisidin beim Erhitzen im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Kp_{10}: 281,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Arachinsäure-[4-äthoxy-anilid], Arachinsäure-p-phenetidid $C_{28}H_{49}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_{18}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Arachinsäure und p-Phenetidin im Rohr bei 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 120). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Kp_{10}: 290°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Ölsäure-[4-oxy-anilid] $C_{24}H_{39}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Ölsäure und 4-Amino-phenol im Rohr bei 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 114). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Kp_{10}: 251,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Ölsäure-[4-methoxy-anilid], Ölsäure-p-anisidid $C_{25}H_{41}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Ölsäure beim Erhitzen mit p-Anisidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. Kp_{10}: 262°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Ölsäure-[4-äthoxy-anilid], Ölsäure-p-phenetidid $C_{26}H_{43}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_7\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Ölsäure beim Erhitzen mit p-Phenetidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 120). — Nadeln. F: 72°. Kp_{10}: 265,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Erucasäure-[4-oxy-anilid] $C_{28}H_{47}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Erucasäure und 4-Amino-phenol im Rohr bei 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 114). — Nadeln. F: 114°. Kp_{10}: 282°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Erucasäure-[4-methoxy-anilid], Erucasäure-p-anisidid $C_{29}H_{49}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Erucasäure beim Erhitzen mit p-Anisidin im Rohr auf 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Kp_{10}: 287,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Erucasäure-[4-äthoxy-anilid], Erucasäure-p-phenetidid $C_{30}H_{51}O_2N = CH_3\cdot[CH_2]_7\cdot CH:CH\cdot[CH_2]_{11}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Erucasäure und p-Phenetidin im Rohr bei 230° (De'Conno, *G.* 47 I, 121). — Blättchen (aus Alkohol). F: 87°. Kp_{10}: 288°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

4-Benzamino-phenol $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 469)*. *B.* Neben O.N-Dibenzoyl-[4-amino-phenol] aus 4-Amino-phenol und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* 101, 1769). — Krystalle (aus Eisessig). F: 216—217° (HE., R.). — Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig 2-Brom-4-benzamino-phenol (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 103, 182).

4-[2-Nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2-Nitro-benzoesäure-p-anisidid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoylchlorid beim Erwärmen mit p-Anisidin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, *B.* 44, 2362; *C. r.* 153, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Löslich in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwer löslich in heißem Benzol. — Nitrierung: R.; vgl. auch R., MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 787; *Bl.* [4] 13, 982; *C.* 1914 I, 460; M., R., *Soc.* 103, 1485.

4-[3-Nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 3-Nitro-benzoesäure-p-anisidid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoylchlorid beim Erwärmen mit p-Anisidin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, *B.* 44, 2363; *C. r.* 153, 278). — Gelbgrünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 174,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol. — Nitrierung: R.; vgl. auch R., MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 787; *Bl.* [4] 13, 982; *C.* 1914 I, 460; M., R., *Soc.* 103, 1485.

4-[4-Nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 4-Nitro-benzoesäure-p-anisidid $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzoylchlorid und 2 Mol p-Anisidin in Äther (REVERDIN, *B.* 44, 2363; *C. r.* 153, 278). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 197°. Löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwer löslich in heißem Benzol. — Nitrierung: R.; vgl. a. R., MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 787; *Bl.* [4] 13, 982; *C.* 1914 I, 460; M., R., *Soc.* 103, 1485.

4-[4-Nitro-benzamino]-phenol-äthyläther, 4-Nitro-benzoesäure-p-phenetidid $C_{15}H_{14}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und geschmolzenem 4-Nitro-benzoylchlorid (PYMAN, *Soc.* 111, 172). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186° bis 187°.

4-Benzamino-phenol-benzyläther $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 226—227° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* 35, 971).

[4-Benzamino-phenyl]-benzoat, O.N-Dibenzoyl-[4-amino-phenol] $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 470)*. Krystalle (aus Xylol oder Eisessig). F: 229° (ANGELI, ALESSANDRI, PEGNA, *R. A. L.* [5] 19 I, 655), 235° (HEWITT, RATCLIFFE, *Soc.* 101, 1769).

Malonsäure-[4-methoxy-anilid]-nitril, Cyanessigsäure-p-anisidid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Cyanessigester und p-Anisidin beim Erhitzen auf 160—170° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 969). — Krystalle. F: 138°.

N-[4-Oxy-phenyl]-itaconamidsäure, Itaconsäure-mono-[4-oxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) **Form vom Schmelzpunkt 161—162°.** *B.* Aus Itaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und 1 Mol 4-Amino-phenol in Benzol + Aceton (PIUTTI, *G.* 40 I, 535). — Nadeln. F: 161—162°. Löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform und Petroläther. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — $AgC_{11}H_{10}O_4N$. Ziemlich beständig.

b) **Form vom Schmelzpunkt 118—119°.** *B.* Aus N-[4-Oxy-phenyl]-itaconimid (Syst. No. 3202) beim Behandeln mit verd. Natronlauge (PIUTTI, *G.* 40 I, 536). — Gelbes Krystallpulver. F: 118—119°. — Liefert beim Kochen mit Wasser die bei 97—98° schmelzende Form. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

c) **Form vom Schmelzpunkt 97—98°.** *B.* Aus der bei 118—119° schmelzenden Form beim Kochen mit Wasser (PIUTTI, *G.* 40 I, 537). — Weiß. F: 97—98°. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-itaconsäurediamid $C_{17}H_{16}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und 2 Mol 4-Amino-phenol im Kohlendioxyd-Strom bei 200° (PIUTTI, *G.* 40 I, 545). — Hellbraune Blättchen (aus Benzol). F: 132—133°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconamidsäure, Itaconsäure-mono-p-anisidid $C_{12}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

a) **Form vom Schmelzpunkt 166—167°.** *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und 1 Mol p-Anisidin in Benzol (PIUTTI, *G.* 40 I, 538). — Krystalle. F: 166—167°. Löslich in Alkohol,

Aceton und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — $AgC_{12}H_{12}O_4N$.

b) Form vom Schmelzpunkt 144—145°. *B.* Aus N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconimid (Syst. No. 3202) beim Behandeln mit verd. Natronlauge (PIUTTI, *G.* 40 I, 538). — Gelbe Krystalle. F: 144—145°. Löslich in Alkohol und Essigester, sehr wenig löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser die bei 135—136° schmelzende Form. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $AgC_{12}H_{12}O_4N$.

c) Form vom Schmelzpunkt 135—136°. *B.* Durch Kochen der bei 144—145° schmelzenden Form mit Wasser (PIUTTI, *G.* 40 I, 539). — Krystalle. F: 135—136°. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — $AgC_{12}H_{12}O_4N$.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-itaconsäurediamid, Itaconsäure-di-p-anisidid $C_{19}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und 2 Mol p-Anisidin im Kohlendioxyd-Strom bei 200° (PIUTTI, *G.* 40 I, 545). — Krystalle. F: 155—156°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconamidsäure, Itaconsäure-mono-p-phenetidid $C_{13}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $HO_2C\cdot CH_2\cdot C(:CH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$.

a) Form vom Schmelzpunkt 165—166°. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und 1 Mol p-Phenetidin in Benzol oder ohne Lösungsmittel (PIUTTI, *G.* 40 I, 540). — Schuppen (aus Alkohol). F: 165—166°. Löslich in Alkohol, Essigester und heißem Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid. — $AgC_{13}H_{14}O_4N$. Ziemlich beständig.

b) Form vom Schmelzpunkt 148—149°. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconimid beim Behandeln mit verd. Natronlauge (PIUTTI, *G.* 40 I, 541). — Gelber Niederschlag. F: 148° bis 149°. — Geht beim Kochen mit Wasser in die bei 134—135° schmelzende Form über. Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung. — $AgC_{13}H_{14}O_4N$.

c) Form vom Schmelzpunkt 134—135°. *B.* Aus der bei 148—149° schmelzenden Form beim Kochen mit Wasser (PIUTTI, *G.* 40 I, 542). — Krystalle. F: 134—135°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther. — $AgC_{13}H_{14}O_4N$.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-itaconsäurediamid, Itaconsäure-di-p-phenetidid $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(:CH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Itaconsäureanhydrid und 2 Mol p-Phenetidin bei 200° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* 40 I, 546). — Blättchen (aus Alkohol). F: 173—174°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-mesaconsäurediamid, Mesaconsäure-di-p-anisidid $C_{19}H_{20}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und 2 Mol p-Anisidin bei 160—180° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* 40 I, 531). Beim Erhitzen von Mesaconsäure mit 2 Mol p-Anisidin im Kohlendioxyd-Strom auf 160—180° (P., *G.* 40 I, 533). — Schuppen (aus Essigester). F: 206°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Essigester.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-mesaconsäurediamid, Mesaconsäure-di-p-phenetidid $C_{21}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und 2 Mol p-Phenetidin bei 160—180° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* 40 I, 532). Beim Erhitzen von Mesaconsäure mit 2 Mol p-Phenetidin im Kohlendioxyd-Strom auf 160—180° (P., *G.* 40 I, 534). — Schuppen. F: 205°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht löslich in Essigester.

N-[4-Oxy-phenyl]-citraconamidsäure, Citraconsäure-mono-[4-oxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und 4-Amino-phenol in siedendem Aceton (PIUTTI, *G.* 40 I, 525). Aus N-[4-Oxy-phenyl]-citraconimid (Syst. No. 3202) beim Behandeln mit Alkalilaugen oder mit Alkalicarbonat-Lösungen (P., *G.* 40 I, 529). — Krystalle (aus Aceton). F: 155°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, besonders in Aceton. — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconamidsäure, Citraconsäure-mono-p-anisidid $C_{12}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 477)*. *B.* Aus Mesaconsäuredichlorid und 2 Mol p-Anisidin in Petroläther (PIUTTI, *G.* 40 I, 527, 535). Durch Verseifung von N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconimid mit alkoh. Kalilauge (P., *G.* 40 I, 526). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 167°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Die wäßrig-alkoholische Lösung wird bei Einw. von Eisenchlorid violett.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconamidsäure, Citraconsäure-mono-p-phenetidid $C_{13}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $HO_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und Citraconsäureanhydrid (PIUTTI, *G.* 40 I, 527).

Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconimid (Syst. No. 3202) durch Verseifung (P.). Aus Mesaconsäuredichlorid und p-Phenetidin in Petroläther (P.). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 162°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Amylalkohol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine violette Färbung.

N-[4-Methoxy-phenyl]-pyrocinchonamidsäure, Pyrocinchonsäure-mono-p-anisidid $C_{13}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. — Verbindung mit p-Anisidin $C_{13}H_{15}O_4N + C_7H_9ON$. *B.* Aus Pyrocinchonsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und p-Anisidin in Benzol bei Zimmertemperatur (PIUTTI, *G.* 40 I, 550). Nadeln. F: 90° bis 91°. Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: P. Zersetzt sich in wäßr. Lösung unter Bildung von N-[4-Methoxy-phenyl]-pyrocinchonimid (Syst. No. 3202).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-pyrocinchonamidsäure, Pyrocinchonsäure-mono-p-phenetidid $C_{14}H_{17}O_4N = HO_2C\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. — Verbindung mit p-Phenetidin $C_{14}H_{17}O_4N + C_8H_{11}ON$. *B.* Aus Pyrocinchonsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und p-Phenetidin in Benzol bei Zimmertemperatur (PIUTTI, *G.* 40 I, 552). Nadeln. Wird bei 80° gelb und schmilzt bei 94°. Kryoskopisches Verhalten in Nitrobenzol: P. Zersetzt sich beim Aufbewahren in Nitrobenzol.

[d-Camphersäure]-α-[4-oxy-anilid] $C_{16}H_{21}O_4N =$
H_2C——————$C(CH_3)(CO_2H)$
$H_2\dot{C}\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus Camphersäureanhydrid und p-Amino-phenol beim Erhitzen auf 150—180° (WOOTTON, *Soc.* 97, 414). — Bräunliche Prismen (aus Eisessig). Sintert bei 236° und schmilzt bei 250° (Zers.). $[\alpha]_D$: +49,2° (in Aceton; c = 1,8). — Das geschmolzene Produkt löst sich in wäßr. Alkalien mit tiefroter Farbe.

[d-Camphersäure]-α-[p-phenetidid] $C_{18}H_{25}O_4N =$
H_2C——————$C(CH_3)(CO_2H)$
$H_2\dot{C}\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit p-Phenetidin ohne Lösungsmittel (WOOTTON, *Soc.* 97, 415; PIUTTI, *G.* 40 I, 560) oder in Toluol (P.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—197° (W.), 199° (P.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester (P.). $[\alpha]_D^{20}$: +39,5° (in Aceton; c = 1,5—3) (W., *Soc.* 97, 408; vgl. P.). — Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes im Autoklaven entsteht Isocamphersäure-α-[p-phenetidid](?) (P.).

Isocamphersäure-α-[p-phenetidid] (?) $C_{18}H_{25}O_4N =$
H_2C——————$C(CH_3)(CO_2H)$
$H_2\dot{C}\cdot CH(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des [d-Camphersäure]-α-[p-phenetidids] beim Erhitzen in wäßr. Lösung im Autoklaven auf 120° (PIUTTI, *G.* 40 I, 560). — Amorphe Masse. F: 184°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Essigester. Drehungsvermögen: P.

Mono-[4-oxy-anilide] der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäuren-(1.3) ungewisser Konstitution und Konfiguration $C_{16}H_{21}O_4N = HO_2C\cdot C_8H_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 165°. *B.* Beim Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit 4-Amino-phenol in Aceton (PIUTTI, *G.* 40 I, 556). — Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 155° braun und schmilzt bei 165°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Essigester, sehr wenig in Wasser, Äther und Benzol. Drehungsvermögen: P.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 226°. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der vorstehenden Verbindung in wäßr. Lösung im Autoklaven auf 120° (PIUTTI, *G.* 40 I, 557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 226°. Löslich in Aceton und Alkohol, weniger löslich in Äther und Benzol. Drehungsvermögen: P.

c) Präparat vom Zersetzungspunkt 220°. *B.* Beim Aufbewahren eines Gemisches von Camphersäureanhydrid und 4-Amino-phenol in Aceton bei Zimmertemperatur (PIUTTI, *G.* 40 I, 557). — Blaßrosa Krystalle (aus Alkohol). Wird beim Erhitzen braun und zersetzt sich bei 220°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton und verd. Alkohol. Drehungsvermögen: P. — Beim Kochen der alkoh. Lösung entsteht das Präparat vom Schmelzpunkt 165°.

d) Präparat vom Schmelzpunkt 185°. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit 4-Amino-phenol im Rohr auf 210° (PIUTTI, *G.* 40 I, 558). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol und Aceton. Drehungsvermögen: P.

1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3)-mono-p-anisid $C_{17}H_{23}O_4N = HO_2C\cdot C_8H_{14}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit p-Anisidin in Benzol (PIUTTI, *G.* 40 I, 559). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-isophthalsäurediamid, Isophthalsäure-di-p-anisidid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Isophthalsäure mit 2 Mol p-Anisidin im Kohlendioxyd-Strom auf 280° (PIUTTI, *G.* **40** I, 565). — Nadeln (aus Alkohol). F: 268°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-terephthalsäurediamid, Terephthalsäure-di-p-anisidid $C_{22}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure und 2 Mol p-Anisidin bei 150° im Kohlendioxyd-Strom (PIUTTI, *G.* **40** I, 566). — Schuppen (aus Alkohol). F: 246—248°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-terephthalsäurediamid, Terephthalsäure-di-p-phenetidid $C_{24}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Terephthalsäure und 2 Mol p-Phenetidin im Kohlendioxyd-Strom bei 180° (PIUTTI, *G.* **40** I, 567). — Hellgraue Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 300° ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

c) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Kohlensäure.

[4-Oxy-phenyl]-harnstoff $C_7H_8O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 478)*. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid in Pyridin in der Kälte [4-Acetoxy-phenyl]-harnstoff, beim Erhitzen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure N-[4-Acetoxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2441).

N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{12}O_3N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$ *(S. 478)*. *B.* Aus 4-Amino-phenol und Harnstoff beim Erwärmen in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2441). — Prismen (aus verd. Alkohol). Färbt sich von ca. 230° an dunkel.

N-[4-Oxy-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, ω-[4-Oxy-phenyl]-biguanid $C_8H_{11}ON_5 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen *(S. 478)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Dicyandiamid mit 4-Amino-phenol-hydrochlorid in Wasser (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 398). — Nadeln (aus Wasser). Verwittert bei ca. 100°, bräunt sich oberhalb 200°, zersetzt sich bei 211°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat ein bei 236—237° schmelzendes Produkt. Gibt mit Nickelsulfat in alkal. Lösung einen hell fleischfarbenen Niederschlag, der mit mehr Alkali grünlich wird. Farbreaktionen mit anderen anorganischen Salzen: C., *J. pr.* [2] **84**, 399. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 203°. Besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Löslich in Wasser. Verhalten der wäßr. Lösung gegen Farbstofflösungen: C., *J. pr.* [2] **84**, 408. — Pikrat. Gelber Niederschlag. F: 205—206°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CS(NH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$ *(S. 479)*. Tafeln (aus Wasser). F: ca. 225° (Zers.) (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1323). — Wird an der Luft dunkelrot bis grauviolett.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-guanidin $C_{15}H_{17}O_2N_3 = HN:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 479)*. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-N''-benzoyl-guanidin beim Behandeln mit Kalilauge (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153°.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-N''-benzoyl-guanidin $C_{22}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 480)*. *B.* Aus p-Anisidin und N-Dichlormethylen-benzamid (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 170). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°[1]). — Bei Einw. von Kalilauge entsteht N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-guanidin.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{15}H_{16}O_2N_2S = CS(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ *(S. 480)*. Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 280° 4-Methoxy-benzonitril (BAYER & Co., D. R. P. 259363; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 204).

4-Äthoxy-carbanilsäure-[β.β.β-trichlor-isopropylester] $C_{12}H_{14}O_3NCl_3 = CCl_3\cdot CH(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-phenylisocyanat und Trichlor-isopropylalkohol bei 185° (ZIMMER & Co., D. R. P. 225712; *C.* **1910** II, 1009; *Frdl.* **10**, 1168). — Nadeln (aus Benzin). F: 86°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Vgl. dazu den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

4-Äthoxy-carbanilsäureester des Dimethyläthylcarbinols $C_{14}H_{21}O_3N = C_2H_5\cdot C(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Chlorameisensäureester des Dimethyläthylcarbinols (Ergw. Bd. III/IV, S. 6) und p-Phenetidin in Äther (MERCK, D. R. P. 254472, *C.* **1913** I, 346; *Frdl.* **11**, 949). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88—90°.

4-Äthoxy-carbanilsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{24}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-phenylurethan und β-Diäthylamino-äthylalkohol beim Erhitzen auf 200° in Gegenwart von Natrium (Höchster Farbw., D. R. P. 272529; *C.* **1914** I, 1535; *Frdl.* **11**, 924). — Krystalle. Reagiert stark alkalisch. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 167°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Pth.* **76**, 281.

[4-Äthoxy-phenyl]-harnstoff, Dulcin $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (*S. 480*). *B.* Durch Behandeln von p-Phenetidin-hydrochlorid mit Natriumcyanid und Natriumhypochlorit oder Natriumperoxyd in Wasser (J. D. RIEDEL, D. R. P. 313965; *C.* **1919** IV, 738; *Frdl.* **13**, 1049). — Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 200. Gibt beim Erwärmen mit einer verd. Quecksilbernitrat-Lösung eine violette Färbung (TORTELLI, PIAZZA, *C.* **1910** II, 1688). Bestimmung von Dulcin und Trennung von Saccharin: T., P.

N.N′-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}O_3N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 481*). *B.* Aus p-Phenetidin und Harnstoff beim Erhitzen in Eisessig (SONN, *B.* **47**, 2441). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 225°.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-N′-guanyl-harnstoff (?) $C_{10}H_{14}O_2N_4 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des ω-[4-Äthoxy-phenyl]-biguanids beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 402). — Krystalle (aus Wasser). F: 225—226° (Zers.). Schmeckt bitter.

[4-(β-Brom-äthoxy)-phenyl]-harnstoff, 4-Ureido-phenol-[β-brom-äthyläther] $C_9H_{11}O_2N_2Br = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 4-Amino-phenol-[β-brom-äthyläthers] beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2443). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—162°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-N′-guanyl-guanidin, ω-[4-Äthoxy-phenyl]-biguanid $C_{10}H_{15}ON_5 = HN:C(NH_2)\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen (*S. 482*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von p-Phenetidin-hydrochlorid mit Dicyandiamid in wäßr. Lösung (COHN, *J. pr.* [2] **84**, 400). — Blättchen. F: 170—172° (Zers.). Krystallisiert aus Methanol, Alkohol oder Amylalkohol in verschiedenen Krystallformen. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Essigester, Methanol und Alkohol, schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unlöslich in Petroläther. — Wird bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure zersetzt. Einw. von Salicylaldehyd in Alkohol: C. Beim Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat entsteht ein bei 176—178° schmelzendes Diacetylderivat des 4.6-Diimino-2-methyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-1.4.5.6-tetrahydro-1.3.5-triazins (Syst. No. 3888). ω-[4-Äthoxy-phenyl]-biguanid liefert beim Kochen mit Oxalsäurediäthylester in Alkohol die Verbindung

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CO\cdot CO\cdot NH \\ \quad\quad HN:C\text{—}NH\text{—}C:NH \end{array}$$

(?) (Syst. No. 3889). — Farbreaktionen mit anorganischen Salzen: C. — Hydrochlorid. Besitzt einen bitteren Geschmack. Löst sich bei 20° in ca. 36 Tln. Wasser. Verhalten der wäßr. Lösung gegen Farbstofflösungen: C., *J. pr.* [2] **84**, 408. — Pikrat. Gelber Niederschlag. F: 186—189°.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-N′-anilinothioformyl-guanidin, N-Phenyl-N′-[(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_4S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen (*S. 482*). F: 158° (nicht, wie früher angegeben, 168°) (FROMM, *A.* **394**, 265). — Hydrochlorid. F: 168°.

N-Phenyl-N′-[4-äthoxy-phenyl]-N″-thiocarbaminyl-guanidin, [N-Phenyl-N′-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_4S = H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [4-Äthoxy-phenyl]-thiurets

$$\begin{array}{l} C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:C\text{—}S\text{—}S \\ \quad\quad\quad\quad\quad HN\text{———}C:NH \end{array}$$

beim Kochen mit Anilin in Alkohol, neben N-[4-Äthoxy-phenyl]-N′-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff (FROMM, *A.* **394**, 264). — F: 137°. — $C_{16}H_{18}ON_4S + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 113—114°.

N.N′-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-N″-cyan-guanidin, N.N′-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-dicyandiamid $C_{18}H_{20}O_2N_4 = NC\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $NC\cdot NH\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [N.N′-Bis-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff beim Behandeln mit Natriumplumbit in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 262). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176°.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-N''-thiocarbaminyl-guanidin, [N.N'-Bis-(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{22}O_2N_4S$ = $H_2N\cdot CS\cdot N:C(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [4-Äthoxy-phenyl]-thiurets beim Kochen mit p-Phenetidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumplumbit in Alkohol N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-N''-cyan-guanidin. — $C_{18}H_{22}O_2N_4S + HCl$. F: 167°.

N-Phenyl-N'-p-phenetidinothioformyl-guanidin, N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[phenyl-guanyl]-thioharnstoff $C_{16}H_{18}ON_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen (*S. 483*). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184° (nicht, wie früher angegeben, 170°) (FROMM, *A.* **394**, 264).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-p-phenetidinothioformyl-guanidin, N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff $C_{18}H_{22}O_2N_4S$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem Hydrochlorid des [4-Äthoxy-phenyl]-thiurets beim Kochen mit p-Phenetidin in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 263). — Nadeln. F: 172°.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-S-benzyl-N'-[phenyl-guanyl]-isothioharnstoff $C_{23}H_{24}ON_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen (*S. 483*). F: 168° (FROMM, *A.* **394**, 264).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-S-benzyl-N'-[(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-isothioharnstoff $C_{25}H_{28}O_2N_4S$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot N:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-N'-[(4-äthoxy-phenyl)-guanyl]-thioharnstoff beim Kochen mit Benzylchlorid und Natronlauge in Alkohol (FROMM, *A.* **394**, 263). — F: 180°.

[4-Acetoxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Oxy-phenyl]-harnstoff und Acetylchlorid in Pyridin in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202,5° (geringe Zersetzung). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Benzol.

N-[4-Acetoxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff $C_{11}H_{12}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Oxy-phenyl]-harnstoff mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2441). — Rötliche Nadeln (aus Essigester). F: 213,5—214° (korr.). Löst sich in Chloroform in der Kälte, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln in der Wärme.

N-[4-Acetoxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Acetoxy-phenyl]-harnstoff und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2441). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182,5° (korr.). Leicht löslich in Eisessig und in heißem Alkohol.

N-[4-Chloracetoxy-phenyl]-N'-chloracetyl-harnstoff $C_{11}H_{10}O_4N_2Cl_2$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus [4-Oxy-phenyl]-harnstoff und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2441). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185,5—187,5°. Löslich in der Kälte in Aceton, in der Hitze in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol.

[4-Cinnamoyloxy-phenyl]-urethan $C_{18}H_{17}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Oxy-phenyl]-urethan beim Erhitzen mit Zimtsäurechlorid oder mit Zimtsäure und Phosphoroxychlorid auf 120° oder beim Erhitzen mit Zimtsäureanhydrid auf 150° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 224107; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 1108). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol und siedendem Aceton.

[4-Cinnamoyloxy-phenyl]-harnstoff $C_{16}H_{14}O_3N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Oxy-phenyl]-harnstoff beim Behandeln mit je 1 Mol Zimtsäurechlorid und Natriumhydroxyd in verd. Alkohol oder in Äther + Wasser (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 224107; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 1107). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (Ges. f. chem. Ind.), 204° (THOMS, *C.* **1912** I, 1495). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Benzol (Ges. f. chem. Ind.). Leicht löslich in fetten Ölen (TH.).

N-Allyl-N'-[4-cinnamoyloxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{19}H_{18}O_2N_2S$ = $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) N-Allyl-N'-[4-oxy-phenyl]-thioharnstoff in Aceton beim Behandeln mit Zimtsäurechlorid und Natronlauge (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 224107; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 1108). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 129—130°.

4-Ureido-phenoxyessigsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-phenoxy-essigsäuremethylesters beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Wasser (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2440).

— Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Löst sich leichter in siedendem 50%igem Alkohol als in siedendem Wasser und in siedendem 95%igem Alkohol, schwer löslich in Methanol und Aceton.

4-[ω-Chloracetyl-ureido]-phenoxyessigsäuremethylester $C_{12}H_{13}O_5N_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Ureido-phenoxyessigsäuremethylester beim Kochen mit Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2440). — Bräunliche Prismen (aus Amylalkohol). F: 181—183° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, weniger in heißem Amylalkohol, schwer in siedendem Aceton und Chloroform.

4-Ureido-phenoxyessigsäureamid $C_9H_{11}O_3N_3$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäureamid beim Behandeln mit Kaliumcyanat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2439). — Bräunliche Nadeln (aus sehr verd. Ammoniak). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Zersetzung bei ca. 230°, wird teilweise wieder fest und schmilzt vollständig bei 260°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, weniger löslich in anderen Lösungsmitteln.

4-[ω-Chloracetyl-ureido]-phenoxyessigsäureamid $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Ureido-phenoxyessigsäureamid beim Lösen in geschmolzener Chloressigsäure und Erwärmen mit Chloracetylchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2439). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 230°. Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in siedendem Alkohol und Aceton.

[4-Oxy-phenyl]-acetyl-carbamidsäure-äthylester, [4-Oxy-phenyl]-acetyl-urethan $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 486).* Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 408.

[4-Äthoxy-phenyl]-acetyl-carbamidsäure-äthylester, [4-Äthoxy-phenyl]-acetyl-urethan $C_{13}H_{17}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 486).* Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* **31**, 409.

4-[(β-Oxy-äthoxy)-phenyl]-acetyl-carbamidsäure-äthylester $C_{13}H_{17}O_5N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-phenol-[β-oxy-äthyl-äther] beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Aceton bei Gegenwart von Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 280225; *C.* **1914** II, 1333; *Frdl.* **12**, 688). — Krystalle (aus Benzol). F: 104°.

O-Phenyl-N.N'-bis-[4-oxy-phenyl]-isoharnstoff $C_{19}H_{16}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C(O\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-thioharnstoff und Bleiphenolat in Phenol bei 120° (Chem. Fabr. Ladenburg, D. R. P. 230827; *C.* **1911** I, 601; *Frdl.* **10**, 1324). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leichter löslich in Phenol und Anilin. — Die alkal. Lösungen färben sich an der Luft blau.

4-Methoxy-phenylisocyanat, 4-Methoxy-phenylcarbonimid $C_8H_7O_2N$ = $OC:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 487).* *B.* Aus Anisoylchlorid und Natriumazid in Toluol (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1045 Anm. 1). — Kp_{10}: 110°.

4-Methoxy-phenylisothiocyanat, 4-Methoxy-phenylsenföl C_8H_7ONS = $SC:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 487).* Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver in Paraffinöl auf 290° 4-Methoxy-benzonitril (BAYER & Co., D. R. P. 259364; *C.* **1913** I, 1741; *Frdl.* **11**, 205; vgl. a. SALKOWSKI, *B.* **7**, 1012).

d) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit weiteren Oxy-carbonsäuren und mit Oxo-carbonsäuren.

4-Oxy-anilinoessigsäure, N-[4-Oxy-phenyl]-glycin $C_8H_9O_3N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 488).* *B.* Aus je 1 Mol 4-Amino-phenol, Chloressigsäure und Natriumacetat in Wasser (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 552).

4-[Carboxymethyl-amino]-phenoxyessigsäure, 4-[Carboxy-methoxy]-anilinoessigsäure $C_{10}H_{11}O_5N$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-phenoxyessigsäure und Chloressigsäure in Gegenwart von Alkali (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2198). Aus 4-[Carboxy-methoxy]-anilinoessigsäure-äthylester beim Erwärmen mit Natronlauge (J., H.). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—180° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

4-[Carbomethoxymethyl-amino]-phenoxyessigsäure-methylester, 4-[Carbomethoxy-methoxy]-anilinoessigsäure-methylester $C_{12}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln einer methylalkoholischen Lösung von 4-[Carboxy-methoxy]-anilinoessigsäure mit Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2198). — Prismen (aus Methanol). F: 63,5—64° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Methanol und Äther. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit salpetriger Säure entsteht ein orangefarbener Niederschlag.

4-[Carbäthoxymethyl-amino]-phenoxyessigsäure, 4-[Carboxy-methoxy]-anilinoessigsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-amino-phenoxyessigsaurem Natrium beim Kochen mit Chloressigsäureäthylester in verd. Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2197). — Nadeln (aus 85%igem Alkohol). F: 173—176° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

N-Methyl-4-oxy-anilinoessigsäure, N-Methyl-N-[4-oxy-phenyl]-glycin, N-Methyl-N-carboxymethyl-[4-amino-phenol] $C_9H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei Einw. von Chloressigsäure auf 4-Methylamino-phenol (AGFA, D. R. P. 279756; *C.* **1914** II, 1371). — Nadeln. F: 114° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol sowie in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Äther, Aceton und Petroläther. — Dient als photographischer Entwickler.

Glykolsäure-p-anisidid $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Anisidin mit einem (durch Erhitzen von Glykolsäure auf 230° erhaltenen) Anhydrid der Glykolsäure auf 130° oder mit den Estern der Glykolsäure auf 150—200° (Höchster Farbw., D. R. P. 306938; *C.* **1918** II, 420; *Frdl.* **13**, 791). — F: 101°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Wirkt antipyretisch.

Thioglykolsäure-p-anisidid $C_9H_{11}O_2NS = HS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-anisidid mit wäßr. Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in verd. Alkohol Dithiodiglykolsäure-di-p-anisidid.

Methylmercaptoessigsäure-p-anisidid, S-Methyl-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{10}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Erhitzen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 138). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Äthylmercaptoessigsäure-p-anisidid, S-Äthyl-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{11}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid und Äthyljodid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 138). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isopropylmercaptoessigsäure-p-anisidid, S-Isopropyl-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{12}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Erwärmen mit Isopropylbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isobutylmercaptoessigsäure-p-anisidid, S-Isobutyl-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{13}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutylchlorid und Thioglykolsäure-p-anisidid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 139). — Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 86°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Benzylmercaptoessigsäure-p-anisidid, S-Benzyl-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{16}H_{17}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid und Benzylchlorid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 140). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 82°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

S-[β-Oxy-äthyl]-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{11}H_{15}O_3NS = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Kochen mit Äthylenchlorhydrin in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 142). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78°. Löslich in Alkohol.

Äthylen-bis-[thioglykolsäure-p-anisidid] $C_{20}H_{24}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid und Äthylenbromid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 140). — Nadeln (aus Eisessig). F: 177° bis 178°. Schwer löslich in Alkohol.

Propylen-bis-[thioglykolsäure-p-anisidid] $C_{21}H_{26}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Erwärmen mit Propylenbromid und alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 141). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 103°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trimethylen-bis-[thioglykolsäure-p-anisidid] $C_{21}H_{26}O_4N_2S_2 = CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Erwärmen mit Trimethylenbromid und alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 141). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 139°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-p-anisidid] $C_{21}H_{26}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thioglykolsäure-p-anisidid in überschüssigem Aceton (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 141). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-p-anisidid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-p-anisidid $C_{12}H_{15}O_4NS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. Löslich in Alkohol.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-p-anisidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-anisidid $C_{10}H_{12}O_3N_2S = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisidin beim Erwärmen mit Chloressigsäure und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 137). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Rhodanessigsäure-p-anisidid $C_{10}H_{10}O_2N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chloressigsäure-p-anisidid und Kaliumrhodanid in Alkohol (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 258). — Gelbliche Säulen. F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Essigester. — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder Wasser 2-Imino-3-[4-methoxy-phenyl]-thiazolidon-(4).

Thiodiglykolsäure-amid-p-anisidid $C_{11}H_{14}O_3N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid beim Erwärmen mit Chloracetamid und alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

S-[α-Carboxy-äthyl]-thioglykolsäure-p-anisidid $C_{12}H_{15}O_4NS = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid und α-Brom-propionsäure in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 143). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121°. Löslich in Alkohol.

Dithiodiglykolsäure-di-p-anisidid $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-anisidid bei Einw. von Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

Glykolsäure-p-phenetidid $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin beim Erhitzen mit einem durch Erhitzen von Glykolsäure auf 230° erhaltenen Anhydrid der Glykolsäure auf 130° oder mit den Estern der Glykolsäure auf 150—200° (Höchster Farbw., D. R. P. 306938; *C.* **1918** II, 420; *Frdl.* **13**, 791). — Krystalle (aus Wasser). F: 153°. Löslich in ca. 650 Tln. kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform. — Wirkt antipyretisch.

2-Oxy-phenoxyessigsäure-p-phenetidid $C_{16}H_{17}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. F: 150° (BORUTTAU, *C.* **1919** III, 832). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Physiologische Wirkung: B.

Thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{10}H_{13}O_2NS = HS\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-phenetidid mit wäßr. Ammoniak (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 144). — Blättchen (aus 80%igem Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Aufbewahren an der Luft in alkal. Lösung, bei Einw. von Kupfersulfat in wäßr. Ammoniak sowie bei Einw. von Eisenchlorid in verd. Alkohol Dithiodiglykolsäure-di-p-phenetidid. — **Cuprosalz.** Amorphes gelbbraunes Pulver.

Methylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Methyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{11}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **253**, 146). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Äthylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Äthyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{12}H_{17}O_2NS = C_2H_5\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Äthylbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 146). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser.

Isopropylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Isopropyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{13}H_{19}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Isopropylbromid in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 147). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°.

Isobutylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Isobutyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{14}H_{21}O_2NS = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Isobutylchlorid und alkoh. Kalilauge im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 147). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 106—107°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Allylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Allyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{13}H_{17}O_2NS = CH_2:CH\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid und Allylbromid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Benzylmercaptoessigsäure-p-phenetidid, S-Benzyl-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{17}H_{19}O_2NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid und Benzylchlorid in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

S-[β-Oxy-äthyl]-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{12}H_{17}O_3NS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Äthylenchlorhydrin in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 151). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol.

Äthylen-bis-[thioglykolsäure-p-phenetidid] $C_{22}H_{28}O_4N_2S_2 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Äthylenbromid in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 148). — Nadeln (aus Eisessig). F: 197°. Schwer löslich in Alkohol.

Propylen-bis-[thioglykolsäure-p-phenetidid] $C_{23}H_{30}O_4N_2S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Propylenbromid in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 148). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Trimethylen-bis-[thioglykolsäure-p-phenetidid] $C_{23}H_{30}O_4N_2S_2 = CH_2(CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Trimethylenbromid in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 149). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

Isopropyliden-bis-[thioglykolsäure-p-phenetidid] $C_{23}H_{30}O_4N_2S_2 = (CH_3)_2C(S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Thioglykolsäure-p-phenetidid in überschüssigem Aceton (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Carbomethoxy-mercaptoessigsäure]-p-phenetidid, [Carbomethoxy-thioglykolsäure]-p-phenetidid $C_{12}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot O_2C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid und Chlorameisensäuremethylester in siedender alkoholischer Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 151). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Carbäthoxy-mercaptoessigsäure]-p-phenetidid, [Carbäthoxy-thioglykolsäure]-p-phenetidid $C_{13}H_{17}O_4NS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester in alkoh. Kalilauge (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[Aminoformyl-mercaptoessigsäure]-p-phenetidid, [Carbaminyl-thioglykolsäure]-p-phenetidid $C_{11}H_{14}O_3N_2S = H_2N\cdot CO\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Kaliumrhodanid in alkoh. Lösung (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* 253, 144). — Blättchen (aus Alkohol). F: 123°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Rhodanessigsäure-p-phenetidid $C_{11}H_{12}O_2N_2S = NC\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chloressigsäure-p-phenetidid und Kaliumrhodanid beim Erhitzen in Alkohol

(Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 263). — Fast farblose Säulen (aus Benzol). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Äther, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Imino-3-[4-äthoxy-phenyl]-thiazolidon-(4).

Thiodiglykolsäure-mono-p-phenetidid $C_{12}H_{15}O_4NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid und Chloressigsäure in siedender alkoholischer Kalilauge (Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 152). — Nadeln (aus 80%/oigem Alkohol). F: 114°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_{14}O_4NS)_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Thiodiglykolsäure-äthylester-p-phenetidid $C_{14}H_{19}O_4NS = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Chloressigsäureäthylester und alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 154). — Krystalle.

Thiodiglykolsäure-amid-p-phenetidid $C_{12}H_{16}O_3N_2S = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Erwärmen mit Chloracetamid in alkoh. Kalilauge (Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

S-[α-Carboxy-äthyl]-thioglykolsäure-p-phenetidid $C_{13}H_{17}O_4NS = HO_2C\cdot CH(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid und α-Brom-propionsäure in siedender alkoholischer Kalilauge (Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 153). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $Ba(C_{13}H_{16}O_4NS)_2$. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

Dithiodiglykolsäure-di-p-phenetidid $C_{20}H_{24}O_4N_2S_2 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot S-]_2$. *B.* Aus Thioglykolsäure-p-phenetidid beim Aufbewahren an der Luft in alkal. Lösung, beim Behandeln mit Kupfersulfat in wäßr. Ammoniak, am besten beim Versetzen mit Eisenchlorid-Lösung (Beckurts, Frerichs, Ar. 253, 145). — Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Wasser.

4-Lactylamino-phenol-äthyläther, Milchsäure-p-phenetidid, Lactophenin $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ (S. 491). F: 118° (Elbs, J. pr. [2] 83, 7). 100 Tle. Wasser lösen in der Siedehitze 6 Tle., bei Zimmertemperatur 0,5 Tle. Lactophenin (E.). — Lactophenin liefert beim Behandeln mit 2 Mol Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig in der Kälte 3-Nitro-4-lactylamino-phenol-äthyläther; beim Eintragen von Lactophenin in Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung entsteht 2.3-Dinitro-4-lactylamino-phenol-äthyläther (E.; vgl. dazu Blanksma, R. 27, 50). — Zur Prüfung mit Bromwasser vgl. Anselmino, Grossheim, C. 1913 I, 459; Richter, P. C. H. 54, 23.

4-Lactylamino-phenol-allyläther $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenol-allyläther beim Erhitzen mit Lactid (Syst. No. 2759) auf 150° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 310967; C. 1919 II, 423; Frdl. 13, 814). — Blättchen. F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Salicoylsalicylsäure-p-phenetidid $C_{22}H_{19}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicoylsalicylsäurechlorid und p-Phenetidin in Benzol (Schroeter, B. 52, 2226). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°.

5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-p-phenetidid, Chlor-m-kresotinsäure-p-phenetidid $C_{16}H_{16}O_3NCl = HO\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Chlor-2-oxy-4-methyl-benzoylchlorid und p-Phenetidin in Äther (v. Walther, Zipper, J. pr. [2] 91, 411). — Blättchen (aus Alkohol). F: 215°. Unlöslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol.

β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäure-p-phenetidid $C_{19}H_{21}O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[4-(Carbomethoxy-oxy)-phenyl]-propionsäurechlorid in Aceton beim Behandeln mit p-Phenetidin in Äther (Sonn, B. 46, 4058). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (unkorr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit schwachem Alkali unter Zusatz von Alkohol Prismen vom Schmelzpunkt 175—176° (β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure-p-phenetidid?).

[3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-p-anisidid $C_{18}H_{15}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (S. 494). Wird unter der Bezeichnung Naphthol AS-RL zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser verwendet (*Schultz, Tab.*, 7. Aufl. Bd. II, S. 398; vgl. auch Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 256999; C. 1913 I, 1077; Frdl. 11, 464).

In saurer Lösung linksdrehendes **p-Anisidino-bernsteinsäure-monoamid, in saurer Lösung linksdrehendes N-[4-Methoxy-phenyl]-asparagin** $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus linksdrehender Bromsuccinamidsäure und p-Anisidin in verd. Alkohol (LUTZ, Ж. 48, 1885; *C.* 1923 I, 1576). — F: 135°. Optische Drehung bei 18—21°: $[\alpha]_D$: —53,3° (0,005 Mol Substanz + 0,005 Mol HCl in 100 cm³ wäßr. Lösung); $[\alpha]_D$: +8,7° (0,005 Mol Substanz + 0,005 Mol NaOH in 100 cm³ wäßr. Lösung). Drehungsvermögen bei anderen Salzsäure- und Natronlauge-Konzentrationen: L.

d-Weinsäure-mono-[4-oxy-anilid], N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramidsäure $C_{10}H_{11}O_6N$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid (Syst. No. 3241) beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (CASALE, *G.* 48 I, 118). — Tafeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 218° (korr.). 100 g der bei 14° gesättigten Lösung in Wasser enthalten 4,2 g. $[\alpha]_D^{14}$: +108° (in Wasser; c = 0,55). — Geht bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid über.

d-Weinsäure-methylester-[4-oxy-anilid], N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramidsäure-methylester $C_{11}H_{13}O_6N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid (CASALE, *G.* 48 I, 119). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: +109,5° (in Methanol; c = 0,39). — Geht beim Schmelzen in N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid über.

d-Weinsäure-äthylester-[4-oxy-anilid], N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramidsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid (CASALE, *G.* 48 I, 120). — Blättchen (aus Eisessig). F: 118° (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +106° (in Methanol; c = 0,35).

d-Weinsäure-propylester-[4-oxy-anilid], N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramidsäure-propylester $C_{13}H_{17}O_6N$ = $C_2H_5\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid in Propylalkohol (CASALE, *G.* 48 I, 120). — Tafeln (aus Eisessig). F: 133 (korr.). $[\alpha]_D^{15}$: +104° (in Methanol; c = 0,4).

d-Weinsäure-amid-[4-oxy-anilid], N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartramid $C_{10}H_{12}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid mit konz. Ammoniak auf 100° oder beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die warme methylalkoholische Lösung des N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimids (CASALE, *G.* 48 I, 117). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 227° (korr.). 100 g der bei 15° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 1,58 g. $[\alpha]_D^{15}$: +154° (in Methanol; c = 0,84).

d-Weinsäure-anilid-[4-oxy-anilid], N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-d-tartramid $C_{16}H_{16}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N-[4-Oxy-phenyl]-d-tartrimid und Anilin bei 150° (CASALE, *G.* 48 I, 118). — Nadeln (aus Eisessig). F: 253° (korr.). 100 g der bei 15° gesättigten Lösung in Methanol enthalten 1,58 g.

d-Weinsäure-mono-p-phenetidid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartramidsäure $C_{12}H_{15}O_6N$ = $HO_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid beim Erwärmen mit Kalilauge (CASALE, *G.* 47 II, 66). — Blättchen (aus Eisessig). F: 201° (korr.; Zers.). 100 g einer bei 14° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 0,40 g. $[\alpha]_D^{14}$: +107° (in Wasser; c = 0,25). — Geht beim Schmelzen in N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid über.

d-Weinsäure-methylester-p-phenetidid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartramidsäure-methylester $C_{13}H_{17}O_6N$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid beim Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure (CASALE, *G.* 47 II, 67). — Prismen. F: 191° (korr.). 100 g einer bei 15° gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten 1,9 g. $[\alpha]_D^{15}$: +101° (in Methanol; c = 0,4).

d-Weinsäure-äthylester-p-phenetidid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartramidsäure-äthylester $C_{14}H_{19}O_6N$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (CASALE, *G.* 47 II, 68). — Prismen. F: 175° (korr.). 100 g einer bei 15° gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten 4,5 g. $[\alpha]_D^{15}$: +99° (in Methanol; c = 0,6).

d-Weinsäure-amid-p-phenetidid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartramid $C_{12}H_{16}O_5N_2$ = $H_2N\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid beim Behandeln mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak oder beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die warme methylalkoholische Lösung (CASALE, *G.* 47 II, 66). — Tafeln. F: 237° (korr.; Zers.).

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-d-tartramid, [d-Weinsäure]-di-p-phenetidid $C_{20}H_{24}O_6N_2$ = [—CH(OH)·CO·NH·C_6H_4·O·C_2H_5]$_2$ *(S. 495)*. *B.* Aus weinsaurem p-Phenetidin beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (CASALE, *G.* 47 II, 65). Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-d-tartrimid beim Erhitzen mit p-Phenetidin auf 150—160° (C.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 282° (korr.). Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; löslich in ca. 10000 Tln. kaltem Eisessig.

Bis-[4-methoxy-anilino]-essigsäure, Di-p-anisidino-essigsäure $C_{16}H_{18}O_4N_2$ = HO_2C·CH(NH·C_6H_4·O·CH_3)$_2$. *B.* Beim Erhitzen von dichloressigsaurem Kalium mit p-Anisidin und Natriumacetat in Wasser (HELLER, *A.* 375, 279). — Blättchen (aus Methanol). F: 201—202°. Schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform, Essigester und Ligroin. — $C_{16}H_{18}O_4N_2$ + HCl. Nadeln. Verfärbt sich gegen 215° und schmilzt einige Grade höher. Schwer löslich.

Oximinoessigsäure-p-phenetidid $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = HO·N:CH·CO·NH·C_6H_4·O·C_2H_5. *B.* Beim Erwärmen von p-Phenetidin mit Chloralhydrat und Hydroxylaminsulfat in schwefelsaurer Lösung (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A.G., D. R. P. 313725; *C.* 1919 IV, 665; *Frdl.* 13, 449). — F: 195° (S.; G.).

β-[4-Methoxy-phenylimino]-buttersäurenitril bezw. **β-Anisidino-crotonsäurenitril** $C_{11}H_{12}ON_2$ = NC·CH_2·C(CH_3):N·C_6H_4·O·CH_3 bezw. NC·CH:C(CH_3)·NH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus Diacetonitril (Ergw. Bd. III/IV, S. 231) und salzsaurem p-Anisidin in Wasser (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 192). — Schwach rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

Acetessigsäure-p-anisidid $C_{11}H_{13}O_3N$ = CH_3·CO·CH_2·CO·NH·C_6H_4·O·CH_3. Krystalle. F: 115—116° (BAYER & Co., D. R. P. 268318; *C.* 1914 I, 316; *Frdl.* 11, 454). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther. — Liefert mit diazotiertem 2-Chloranilin einen gelben Farbstoff.

Acetessigsäure-p-phenetidid $C_{12}H_{15}O_3N$ = CH_3·CO·CH_2·CO·NH·C_6H_4·O·C_2H_5. Krystalle. F: 103—104° (BAYER & Co., D. R. P. 268318; *C.* 1914 I, 316; *Frdl.* 11, 454). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther. — Gibt mit diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin einen gelben Farbstoff.

β-[4-Methoxy-phenylimino]-α-oximino-buttersäurenitril $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = NC·C(:N·OH)·C(CH_3):N·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenylimino]-buttersäurenitril beim Behandeln mit Stickoxyden in Eisessig-Lösung (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 193). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

α-[4-Benzyloxy-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-äthylester bezw. **α-[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-acetessigsäure-äthylester** $C_{20}H_{21}O_4N$ = C_2H_5·O_2C·CH(CO·CH_3)·CH:N·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5 bezw. C_2H_5·O_2C·C(CO·CH_3):CH·NH·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5. *B.* Aus Acetessigester und N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin (S. 159) bei 120—125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* 35, 971). — Hellgelb. F: 95°.

α-[4-Benzyloxy-phenyliminomethyl]-acetessigsäure-[4-benzyloxy-anilid] bezw. **α-[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-acetessigsäure-[4-benzyloxy-anilid]** $C_{31}H_{28}O_4N_2$ = C_6H_5·CH_2·O·C_6H_4·NH·CO·CH(CO·CH_3)·CH:N·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5 bezw. C_6H_5·CH_2·O·C_6H_4·NH·CO·C(CO·CH_3):CH·NH·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5. *B.* Aus Acetessigester und N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin (S. 159) bei 120—125° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* 35, 972). — Gelbe Nadeln. F: 164°. Fast unlöslich in heißem Alkohol und Petroläther, löslich in siedendem Aceton und Benzol.

α-[4-Methoxy-phenyliminomethyl]-benzoylessigsäure-p-anisidid bezw. **α-[p-Anisidino-methylen]-benzoylessigsäure-p-anisidid** $C_{24}H_{22}O_4N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·NH·CO·CH(CO·C_6H_5)·CH:N·C_6H_4·O·CH_3 bezw. CH_3·O·C_6H_4·NH·CO·C(CO·C_6H_5):CH·NH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus Benzoylessigester und N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formamidin bei 140° (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* 35, 968). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 196°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert mit Hydroxylaminhydrochlorid und der äquivalenten Menge Pyridin in siedender alkoholischer Lösung 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-anisidid (Syst. No. 4309).

[4-Benzyloxy-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-nitril bezw. **[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-nitril** $C_{19}H_{18}O_3N_2$ = C_2H_5·O_2C·CH(CN)·CH:N·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5 bezw. C_2H_5·O_2C·C(CN):CH·NH·C_6H_4·O·CH_2·C_6H_5. *B.* Beim Erwärmen von Cyanessigester mit N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin (S. 159) auf 120—130° (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* 35, 971). — Bräunliche Krystalle (aus Benzol). F: 120°.

[4-Benzyloxy-phenyliminomethyl]-malonsäure-äthylester-[4-benzyloxy-anilid] bezw. **[4-Benzyloxy-anilinomethylen]-malonsäure-äthylester-[4-benzyloxy-anilid]** $C_{32}H_{30}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Malonester und N.N'-Bis-[4-benzyloxy-phenyl]-formamidin (S. 159) (DAINS, MALLEIS, MEYERS, *Am. Soc.* **35**, 971). — Krystalle. F: 131°.

Benzoylcyanessigsäure-p-anisidid $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Phenyl-isoxazol-carbonsäure-(4)-p-anisidid beim Behandeln mit Alkali (DAINS, GRIFFIN, *Am. Soc.* **35**, 968). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 194°.

2.5-Bis-[4-methoxy-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester bezw. **2.5-Di-p-anisidino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester** $C_{26}H_{30}O_6N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6H_6(:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ bezw. $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6H_4(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester beim Kochen mit p-Anisidin in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **404**, 298). — Nadeln (aus Amylalkohol oder Benzol + Ligroin). F: 191°. — Gibt mit Jod in siedendem Alkohol 2.5-Di-p-anisidino-terephthalsäure-diäthylester.

e) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit Oxy-aminen, Oxo-aminen und Amino-carbonsäuren.

4-Oxy-4'-amino-diphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 500)*. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-anil] (S. 21) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (HELLER, *A.* **392**, 45).

4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin $C_{14}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 501)*. Liefert bei Einw. von Chlor in konz. Salzsäure bei 10—15° x.x-Dichlor-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (S. 183)(BASF, D. R. P. 260328; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 244). Mit 1 Mol Brom in o-Dichlorbenzol bei 10—15° entsteht x-Brom-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (S. 184)(BASF, D. R. P. 260329; *C.* **1913** II, 106; *Frdl.* **11**, 246). — Anwendung zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs: BASF, D. R. P. 252175; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **10**, 1333.

4-Oxy-4'-äthylamino-diphenylamin $C_{14}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 502)*. Anwendung zur Darstellung eines blauen Schwefelfarbstoffs: BASF, D. R. P. 252176; *C.* **1912** II, 1507; *Frdl.* **10**, 1334.

N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-p-phenylendiamin, 4-Oxy-4'-anilino-diphenylamin $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 502)*. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-diphenylamin mit Hydrochinon und Zinkchlorid auf 180° (HELLER, *A.* **418**, 272). — Schuppen (aus Benzol). F: 145°; leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton; die alkoh. Lösung wird allmählich violett (H.). — Liefert beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd in Benzol Benzochinon-(1.4)-anil-[4-oxy-anil] (s. u.) (H.). Bei der Einw. von Brom in o-Dichlor-benzol bei 10—15° entsteht x.x-Dibrom-4-oxy-4'-anilino-diphenylamin (S. 185) (BASF, D. R. P. 260329; *C.* **1913** II, 106; *Frdl.* **11**, 246).

Benzochinon-(1.4)-anil-[4-oxy-anil] bezw. Benzochinon-(1.4)-mono-[4-anilino-anil] $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:O$. *B.* Aus 4-Oxy-4'-anilino-diphenylamin beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Benzol (HELLER, *A.* **418**, 273). — Blauviolette Krystalle. Krystallisiert aus Ligroin + Chloroform mit 1 Mol $CHCl_3$ und verliert das Krystallösungsmittel nach 14tägigem Aufbewahren neben Paraffin im Vakuumexsiccator. F: 158°. Leicht löslich in Alkohol mit dunkelblauer, in Eisessig, Aceton und Chloroform mit violetter Farbe, schwer löslich in Ligroin mit roter Farbe. Unlöslich in Sodalösung, löslich in siedender verdünnter Natronlauge. Konz. Schwefelsäure sowie konz. Salzsäure lösen mit blauer Farbe; die Lösungen zersetzen sich bald. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 4-Oxy-4'-anilino-diphenylamin.

4'-Oxy-2.4-diamino-diphenylamin $C_{12}H_{13}ON_3 = (H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 504)*. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3442). Aus 2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) (s. u.) bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ (U., GN.). — Nadeln. F: 204°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird beim Aufbewahren dunkel.

2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) bezw. Benzochinon-(1.4)-mono-[2.4-diamino-anil], „Indophenol" $C_{12}H_{11}ON_3 = HN:C_6H_3(NH_2):N\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $(H_2N)_2C_6H_3\cdot N:C_6H_4:O$ *(S. 504)*. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von m-Phenylendiamin und p-Amino-phenol in verd. Natronlauge durch Luft (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3441). — Löslich in Alkohol mit blauer Farbe. — Beim Erwärmen in verd. Ammoniak unter Einblasen von Luft entsteht 2-Oxy-7-amino-phenazin (Syst. No. 3770).

4'-Oxy-4-amino-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 504)*. Verwendung zum Schwarzfärben von Nitrocellulose: Höchster Farbw., D. R. P. 285323; *C.* **1915** II, 212; *Frdl.* **12**, 551. Zur Überführung in einen Schwefelfarbstoff (Immedialindon) vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. I, Nr. 1100; FRANK, *Soc.* **97**, 2045.

4'-Oxy-4.6-diamino-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{15}ON_3$ = $(H_2N)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) (S. 145) bei Einw. von $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3439). — Krystalle. F: 215°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Wird bei längerem Aufbewahren an der Luft rötlich; die wäßr. Lösung färbt sich beim Aufbewahren blau. Die alkal. Lösung scheidet an der Luft 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) aus. — $C_{13}H_{15}ON_3 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 202°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Eisessig.

N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.4) $C_{22}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *Liefert beim Erhitzen mit Schwefel,* Natriumsulfid und Kupfersulfat in Wasser oder Alkohol einen grünen Schwefelfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 246020; *C.* **1912** I, 1600; *Frdl.* **10**, 313).

4.5-Diamino-1-[4-oxy-anilino]-naphthalin $C_{16}H_{15}ON_3$ = $(H_2N)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-4)-[4-oxy-anil]-(1) (S. 145) mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 250). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 254304; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 494. — Hydrochlorid. Dunkelgraues Pulver (B. & Co., D. R. P. 254859). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol mit brauner, in Aceton mit rötlichgelber, in Eisessig mit rotvioletter Farbe, schwer löslich in Benzol und Äther mit brauner Farbe. Schwer löslich in verd. Salzsäure; die Lösung in verd. Natronlauge ist bräunlich und wird an der Luft rot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

1-[Methyl-p-anisidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-methoxy-anil]-hydroxymethylat $C_{21}H_{26}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. — Bromid $C_{21}H_{25}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Methyl-p-anisidin mit 1 Mol Bromcyan und 1 Mol Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 374). Braune Blättchen (aus verd. Methanol unter Zusatz von Kaliumbromid). F: 45°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orangerot (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 374).

1-[Methyl-p-phenetidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-äthoxy-anil]-hydroxymethylat $C_{23}H_{30}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{23}H_{29}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Methyl-p-phenetidin mit 1 Mol Bromcyan und 1 Mol Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 374). Rote Nadeln (aus Aceton). F: 137°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Essigester. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orangerot (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 374).

1-[Allyl-p-anisidino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-methoxy-anil]-hydroxyallylat $C_{25}H_{30}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CH:N(CH_2\cdot CH:CH_2)(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. — Bromid $C_{25}H_{29}O_2N_2\cdot Br$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Allyl-p-anisidin mit 1 Mol Bromcyan und 1 Mol Pyridin in Alkohol + Äther (KÖNIG, BECKER, *J. pr.* [2] **85**, 377). Rote Blättchen (aus verd. Methanol unter Zusatz von Kaliumbromid). F: 98°. Absorptionsspektrum in Alkohol: K., B., *J. pr.* [2] **85**, 357. Färbt tannierte Baumwolle orangegelb (K., B., *J. pr.* [2] **85**, 377).

4-Glycylamino-phenol-äthyläther, Glycin-p-phenetidid $C_{10}H_{14}O_2N_2$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 506)*. *B.* Aus Chloressigsäure-p-phenetidid beim Behandeln mit Hexamethylentetramin in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (Chem. Werke BYK, D. R. P. 264263; *C.* **1913** II, 1179; *Frdl.* **11**, 922).

[α-Brom-isovaleryl]-aminoessigsäure-p-phenetidid, [α-Brom-isovaleryl]-glycin-p-phenetidid $C_{15}H_{21}O_3N_2Br$ = $(CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus wasserfreiem Glycin-p-phenetidid beim Behandeln mit α-Brom-isovalerylchlorid oder α-Brom-isovalerylbromid in Benzol in der Kälte (Chem. Werke BYK, D. R. P. 228835; *C.* **1911** I, 49; *Frdl.* **10**, 1151). — Nadeln. F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Benzin. — Wird durch Säuren und Alkalien allmählich zersetzt.

f) N-Derivate des 4-Amino-phenols, entstanden durch Kupplung mit anorganischen Säuren.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid $C_{13}H_{12}O_5N_2S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid beim Erwärmen mit p-Anisidin und Natriumacetat in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 349; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 216). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°.

— Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: R., DE L.; vgl. a. R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485.

p-Toluolsulfonsäure-p-anisidid $C_{14}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 507)*. Liefert mit Salpetersäure (D: 1,52) ohne Lösungsmittel viel 2.3-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-anisol und wenig 3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461; *C. r.* **151**, 985).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid $C_{14}H_{14}O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid beim Behandeln mit p-Anisidin und Natriumacetat (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 217; vgl. auch R., *Helv.* **7**, 567). — Nadeln. F: 81°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (R., DE L., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 217). — Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen: R., DE L.; vgl. a. R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-phenetidid $C_{14}H_{14}O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 672; *C.* **1913** II, 857; *J. pr.* [2] **88**, 319). — Nadeln (aus Eisessig). F: 129—130°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. — Liefert bei der Nitrierung und nachfolgenden Verseifung 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol und 3.5-Dinitro-4-amino-phenetol.

p-Toluolsulfonsäure-p-phenetidid $C_{15}H_{17}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 507)*. Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 25—30° p-Toluolsulfonsäure-[2.3-dinitro-4-äthoxy-anilid] (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 672; *C.* **1913** II, 857; *J. pr.* [2] **88**, 320).

2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-phenetidid $C_{15}H_{16}O_5N_2S = O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 672; *C.* **1913** II, 857; *J. pr.* [2] **88**, 319). — Nadeln (aus Eisessig). F: 128°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in heißer verdünnter Natronlauge. — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 50° erhält man 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.6-dinitro-4-äthoxy-anilid].

Methandisulfonsäure-di-p-phenetidid, Methionsäure-di-p-phenetidid $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2 = CH_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 508)*. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Aceton (SCHROETER, *A.* **418**, 221). — Dinatriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Oxy-benzoesäure-[sulfonsäure-p-phenetidid]-(5), Salicylsäure-[sulfonsäure-p-phenetidid]-(5) $C_{15}H_{15}O_6NS = HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäure-sulfochlorid-(5), p-Phenetidin und Natriumacetat in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 174). — Krystalle. F: 211—212°.

Methandisulfonsäure-bis-[methyl-p-phenetidid], Methionsäure-bis-[methyl-p-phenetidid] $C_{19}H_{26}O_6N_2S_2 = CH_2[SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Methionsäure-di-p-phenetidid bei Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (SCHROETER, *A.* **418**, 221). — F: 132—133°.

Propan-β.β-disulfonsäure-bis-[methyl-p-phenetidid], Dimethylmethionsäure-bis-[methyl-p-phenetidid] $C_{21}H_{30}O_6N_2S_2 = (CH_3)_2C[SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Methionsäure-bis-[methyl-p-phenetidid] durch zweimaliges Kochen mit je 1 g-Atom Kalium und 1 Mol Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 233). — F: 114—115°.

Methandisulfonsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid], Methionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] $C_{21}H_{30}O_6N_2S_2 = CH_2[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ *(S. 508)*. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Methionsäure-di-p-phenetidids und Äthylbromid in Alkohol (SCHROETER, *A.* **418**, 221).

Äthan-α.α-disulfonsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid], Methylmethionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] $C_{22}H_{32}O_6N_2S_2 = CH_3 \cdot CH[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Methionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] beim Erwärmen mit 1 g-Atom Kalium und 1 Mol Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 229). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—96,5°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 170—180° Methylmethionsäure.

Propan-α.α-disulfonsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid], Äthylmethionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] $C_{23}H_{34}O_6N_2S_2 = C_2H_5 \cdot CH[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ *(S. 508)*. *B.* Zur Bildung nach SCHROETER, HERZBERG (*B.* **38**, 3393) vgl. a. SCH., *A.* **418**, 231. — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 93,5—94,5°.

Propan-β.β-disulfonsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid], Dimethylmethionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] $C_{23}H_{34}O_6N_2S_2 = (CH_3)_2C[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus

Methylmethionsäure-bis-[äthyl-p-phenetidid] beim Erwärmen mit 1 g-Atom Kalium und 1 Mol Methyljodid in Benzol (SCHROETER, *A.* **418**, 233). — F: 109°.

[3-Nitro-benzol-sulfonyl-(1)]-acetyl-p-anisidin $C_{15}H_{14}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid beim Behandeln mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 217). — Nadeln. F: 181—182°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Toluolsulfonyl-acetyl-p-anisidin $C_{16}H_{17}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 508)*. Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) und Eisessig auf 80° 3-Nitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol, mit Salpetersäure (D: 1,52) ohne Lösungsmittel auf 65° 2.3-Dinitro- und 2.5-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461; vgl. *C. r.* **151**, 985).

[2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-acetyl-p-anisidin $C_{16}H_{16}O_6N_2S = O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln. F: 161° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350; *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 217). Löslich in Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol, kaltem Eisessig und in Ligroin (R., DE L., *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **33** [1912], 217).

Methandisulfonsäure-bis-[acetyl-p-phenetidid], Methionsäure-bis-[acetyl-p-phenetidid] $C_{21}H_{26}O_8N_2S_2 = CH_2[SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Methionsäure-di-p-phenetidid beim Kochen mit Acetanhydrid (SCHROETER, *A.* **418**, 221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol.

N-Nitroso-N-methyl-p-phenetidin, Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-nitrosamin $C_9H_{12}O_2N_2 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Methyl-p-phenetidin (WEDEKIND, FRÖHLICH, *B.* **40**, 1003). — F: ca. 50° (W., F.), 47° (LEPETIT, MAIMERI, *R. A. L.* [5] **26** I, 561).

4-Benzylnitrosamino-phenol, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-nitrosamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = ON\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Benzylamino-phenol beim Behandeln mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure (BRAND, HÖING, *Z. El. Ch.* **18**, 751). — Graue Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°.

N-Nitroso-4.4′-dimethoxy-diphenylamin, Bis-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$ *(S. 510)*. *B.* Beim Behandeln von Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin mit Stickoxyd in Benzol unter Luftausschluß (WIELAND, LECHER, *B.* **45**, 2605). — Liefert beim Kochen mit Eisessig oder Xylol unter Abspaltung von Stickoxyd 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin und 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3537) (W., *A.* **381**, 213; W., L., *A.* **392**, 165).

Substitutionsprodukte des 4-Amino-phenols.

a) Halogen-Derivate des 4-Amino-phenols.

2-Chlor-4-amino-phenol C_6H_6ONCl, s. Formel I *(S. 510)*.

5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_9ON_3Cl_2$, s. Formel II bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 4-Chlor-1.3-diamino-benzol und 2-Chlor-4-amino-phenol in stark verd. Natronlauge mit Luft (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3444). — Violette, metallisch glänzende Krystalle mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 128°.

I. OH, Cl, NH_2 II. $HN:\langle\rangle:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ (Cl, Cl, NH_2)

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{12}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von 2.4-Diamino-toluol und 2-Chlor-4-amino-phenol mit Luft in stark verd. Natronlauge (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* **45**, 3443). — Violette, metallisch glänzende Nadeln mit 1 H_2O. F: 185°. — Gibt bei Oxydation mit Luft in wäßr. Suspension 7-Chlor-3-amino-6-oxy-2-methyl-phenazin. Wird durch $Na_2S_2O_4$ zu 3′-Chlor-4′-oxy-4.6-diamino-3-methyl-diphenylamin reduziert.

$HN:\langle\rangle:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ (CH_3, Cl, NH_2)

2-Chlor-4-amino-phenol-äthyläther, 2-Chlor-4-amino-phenetol $C_8H_{10}ONCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 511)*. *B.* Man kocht 2-Chlor-4-acetamino-phenol-äthyläther mit Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* **99**, 1190; vgl. HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 936). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 64—65° (O., K.), 66° (H., TH.). — Beim Erhitzen mit Acetessigester auf 200—210° erhält man N.N′-Bis-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff (H., TH.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in verd. Salzsäure (O., K.).

2-Chlor-4-amino-phenol-[4-chlor-phenyläther], 2.4′-Dichlor-4-amino-diphenyläther $C_{12}H_9ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_6H_4Cl$. Nädelchen (aus Ligroin). F: 74° (BAEYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* 1910 I, 131; *Frdl.* 9, 323). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Färbt sich an der Luft bräunlich. Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100° eine in Wasser ziemlich schwer lösliche Sulfonsäure. Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: B. & Co. — Hydrochlorid. Wird durch Wasser dissoziiert.

p-Toluolsulfonsäure-[2-chlor-4-amino-phenylester] $C_{13}H_{12}O_3NClS = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—117° (GEIGY A.G., D. R. P. 286091; *C.* 1915 II, 567; *Frdl.* 12, 318). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: G. — Hydrochlorid. Nadeln.

2-Chlor-4-acetamino-phenol-äthyläther, 2-Chlor-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 511)*. *B.* Beim Kochen von 4-Acetamino-phenol-äthyläther mit N.2.4-Trichlor-acetanilid, Eisessig und wenig Salzsäure (ORTON, KING, *Soc.* 99, 1190; vgl. HURST, THORPE, *Soc.* 107, 936). — F: 128—129° (O., K.), 132° (H., TH.).

N.N′-Bis-[3-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_2Cl_2 = CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-phenetol und Acetessigester bei 200—210° (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 941). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°.

3′-Chlor-4′-oxy-4.6-diamino-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{14}ON_3Cl = (H_2N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) (S. 181) mit $Na_2S_2O_4$ (ULLMANN, GNAEDINGER, *B.* 45, 3443). — Nadeln. F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Färbt sich an der Luft rötlich.

5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_9ON_3Cl_2$, s. Formel I. Vgl S. 181.

I $HN:\langle\rangle:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ (Cl, Cl oben; NH_2 unten) II. $HN:\langle\rangle:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ (CH_3, Cl oben; NH_2 unten)

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{12}ON_3Cl$, s. Formel II, s. S. 181.

3-Chlor-4-amino-phenol-methyläther, 3-Chlor-4-amino-anisol C_7H_8ONCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von p-Nitro-anisol mit Zinn und konz. Salzsäure (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 939). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{31}: 156°.

(Formel: $O \cdot CH_3$ oben, Cl seitlich, NH_2 unten am Benzolring)

3-Chlor-4-amino-phenol-äthyläther, 3-Chlor-4-amino-phenetol $C_8H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von p-Nitro-phenetol mit Zinn und konz. Salzsäure ohne Kühlung (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 938). — Nadeln (aus Petroläther). F: 24°. Kp_{33}: 161,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Kann einer essigsauren Lösung durch Äther entzogen werden. — Beim Erhitzen mit Acetessigester oder Harnstoff entsteht N.N′-Bis-[2-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff. — Hydrochlorid. Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). F: 225° (Zers.).

Benzochinon-(1.4)-mono-[2-chlor-4-oxy-anil] $C_{12}H_8O_2NCl = O:C_6H_4:N \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. Vgl. S. 144.

3-Chlor-4-acetamino-phenol $C_8H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf 3-Chlor-4-acetamino-phenetol in Benzol (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 939). — Prismen (aus Chloroform). F: 121°.

3-Chlor-4-acetamino-phenol-methyläther, 3-Chlor-4-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-anisol und Acetanhydrid in Essigsäure (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 939). — Prismen (aus Benzol). F: 114°.

3-Chlor-4-acetamino-phenol-äthyläther, 3-Chlor-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-phenetol und Acetanhydrid in Essigsäure (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 938). — Prismen (aus Benzol). F: 97°. — Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf die Lösung in Benzol entsteht 3-Chlor-4-acetamino-phenol.

N.N′-Bis-[2-chlor-4-oxy-phenyl]-harnstoff $C_{13}H_{10}O_3N_2Cl_2 = CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot OH)_2$. *B.* Aus N.N′-Bis-[2-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff in Xylol beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid (HURST, THORPE, *Soc.* 107, 940). — Nadeln (aus Alkohol). F: 251°.

N.N′-Bis-[2-chlor-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{18}O_3N_2Cl_2 = CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-4-amino-phenetol mit Acetessigester auf 200—210°

oder mit Harnstoff auf 170° (HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 940). — Nadeln (aus Xylol). F: 235°. Kp: 287°. Schwer löslich in organischen Flüssigkeiten.

N.N'-Bis-[2-chlor-4-acetoxy-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{14}O_5N_2Cl_2$ = $CO(NH \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2-chlor-4-oxy-phenyl]-harnstoff und siedendem Acetanhydrid (HURST, THORPE, *Soc.* **107**, 941). — Prismen (aus Alkohol). F: 227°.

2.6-Dichlor-4-amino-phenol $C_6H_5ONCl_2$, s. Formel I *(S. 512)*.

5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[3.5-dichlor-4-oxy-anil]-(1) $C_{16}H_{11}ON_3Cl_2$, s. Formel II. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch ein Gemisch aus 1.8-Diamino-naphthalin und 2.6-Dichlor-4-amino-phenol in verd. Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 249). — Braunes Krystallpulver. Löslich in Alkohol,

I. [Formel: Benzolring mit OH, 2 Cl, NH_2] II. [Formel: HN:…:N·…·OH mit H_2N, Cl, Cl] bezw. [Formel: H_2N·…·N:…:O mit H_2N, Cl, Cl]

Äther und Aceton mit braunroter bis orangegelber Farbe, in Eisessig mit violettroter Farbe, schwer löslich in Benzol mit rötlichgelber Farbe, fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in verd. Salzsäure mit rotvioletter Farbe; mit roter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge. — Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff in Alkohol: B. & Co.

2.6 - Dichlor - 4 - [4.5 - diamino - naphthyl - (1) - amino] - phenol $C_{16}H_{13}ON_3Cl_2$ = $(H_2N)_2C_{10}H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff in Alkohol: BAYER & Co., D. R. P. 254859; *C.* **1913** I, 350; *Frdl.* **11**, 249. — Hydrochlorid. Grauschwarzes Pulver. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig mit brauner Farbe, schwer löslich in Äther und Benzol mit rötlichgelber Farbe; schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure, mit brauner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge.

x.x - Dichlor - 4 - oxy - 4'-dimethylamino - diphenylamin $C_{14}H_{14}ON_2Cl_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_{12}H_7NCl_2 \cdot OH$. *B.* Man behandelt in Salzsäure suspendiertes 4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin mit Chlor bei 10—15° (BASF, D. R. P. 260328; *C.* **1913** II, 105; *Frdl.* **11**, 244). — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol; löslich in Säuren und Alkalien, unlöslich in Sodalösung. — Hydrochlorid. Teilweise löslich in Wasser mit brauner Farbe.

2 - Brom - 4 - amino - phenol C_6H_6ONBr, s. nebenstehende Formel *(S. 515)*. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-phenol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 419; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2208). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Benzol). F: 165°; löslich in Natronlauge, schwer löslich in Benzol (R.). — Bei Einw. einer mit Salzsäure angesäuerten Hypochlorit-Lösung entsteht 2-Brom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 348) (R.). — $C_6H_6ONBr + HCl$. Schwach gelbliche Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). Wird bei 225° schwarz, ohne zu schmelzen (R.); wird oberhalb 230° dunkel, zersetzt sich bei ca. 260° bis 265° (J., H.).

[Formel: Benzolring mit OH, Br, NH_2]

2-Brom-4-amino-phenoxyessigsäure $C_8H_8O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-4-acetamino-phenoxyessigsäure mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2208). — Prismen. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Aufschäumen bei ca. 230—235°, wird sofort wieder fest und schmilzt dann nicht mehr bis 280°. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Methylester $C_9H_{10}O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Ligroin). F: 74,5° (korr.) (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2209). Leicht löslich in Methanol, Äther und Benzol. — $C_9H_{10}O_3NBr + HCl$. Plättchen (aus Alkohol). Sintert bei 210°, schmilzt bei 220—222° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

Amid $C_8H_9O_2N_2Br = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Brom-4-amino-phenoxyessigsäuremethylester in Alkohol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2427). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Aceton und siedendem Wasser. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung.

2-Brom-4-acetamino-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_4NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-4-acetamino-phenol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2208). — Bräunliche Prismen (aus Essigsäure). Sintert oberhalb 200°; F: 216—219,5° (korr.).

2-Brom-4-benzamino-phenol $C_{13}H_{10}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 4-Benzamino-phenol und 1 Mol Brom in Eisessig (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 182). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig 6-Brom-2-nitro-4-benzamino-phenol.

x-Brom-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin $C_{14}H_{15}ON_2Br = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Brom auf 4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin in o-Dichlorbenzol bei 10—15° (BASF, D. R. P. 260329; *C.* **1913** II, 106; *Frdl.* **11**, 245). — Hydrobromid. Grünlich, wird beim Trocknen braun. Leicht löslich in Alkohol mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit trüber, grünlichgrauer Farbe.

6-Chlor-2-brom-4-amino-phenol $C_6H_5ONClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2-brom-4-nitro-phenol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 422). — Säulen (aus Benzol). F: 181°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Natronlauge. — Bei Einw. einer mit Salzsäure angesäuerten Hypochlorit-Lösung entsteht 6-Chlor-2-brom-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(4) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 348). — $C_6H_5ONClBr + HCl$. Platten. Wird schwarz und zersetzt sich oberhalb 225°.

OH; Cl· ·Br; NH₂

2.6-Dibrom-4-amino-phenol $C_6H_5ONBr_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 517*). Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (s. u.), mit Diäthylsulfat und Natronlauge entsteht 2.6-Dibrom-4-diäthylamino-phenetol(?) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1472). — $2C_6H_5ONBr_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Schwach graue Nadeln (LING, *Soc.* **61**, 561).

OH; Br· ·Br; NH₂

Trimethyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_2NBr_2 = HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. — 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}ONBr_2 = (CH_3)_3N{:}C{<}{CH{:}CBr \atop CH{:}CBr}{>}CO$. *B.* Man behandelt 4-Amino-phenol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge, führt das entstandene Jodid mit Silbernitrat in das Nitrat über, behandelt dieses mit Brom in essigsaurer Lösung und zersetzt das hierbei erhaltene Perbromid mit Ammoniak (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 185). Aus 2.6-Dibrom-4-amino-phenol, Dimethylsulfat und Natronlauge (M., H., *Soc.* **105**, 1472). — Blättchen mit 3 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 207°. — $C_9H_{11}ONBr_2 + HCl$. Prismen mit 2 H_2O (aus verd. Salzsäure). Verkohlt bei 200°, zersetzt sich völlig bei 220—224°. — Pikrat $C_9H_{11}ONBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 208—209° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

2.6-Dibrom-4-diäthylamino-phenol-äthyläther (?), 2.6-Dibrom-4-diäthylamino-phenetol (?) $C_{12}H_{17}ONBr_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5(?)$. Zur Konstitution vgl. MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1473. — *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-amino-phenol bei der Einw. von Diäthylsulfat und Natronlauge (M., H., *Soc.* **105**, 1472). — Tafeln (aus Alkohol). F: 63—64°. — Pikrat $C_{12}H_{17}ONBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198°.

2.6-Dibrom-4-acetamino-phenol $C_8H_7O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$ (*S. 518*). *B.* Bei Einw. von 2 Mol Brom auf 4-Acetamino-phenol in Chloroform bei Zimmertemperatur (FUCHS, *M.* **38**, 339). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Wasser, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

2.6-Dibrom-4-acetamino-phenol-äthyläther, 2.6-Dibrom-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dibrom-4-acetamino-phenol mit Kalilauge und Diäthylsulfat (FUCHS, *M.* **38**, 340). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3.5-Dibrom-4-amino-phenol-methyläther, 3.5-Dibrom-4-amino-anisol $C_7H_7ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BUREŠ, NEDĚLKOVÁ, *C.* **1929** I, 2639; BARGELLINI, MADESANI, *R. A. L.* [6] **11**, 676. — *B.* Aus p-Anisidin und Brom in Chloroform unter Kühlung (WIELAND, *B.* **43**, 718). — Nadeln (aus Alkohol oder Gasolin). F: 81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Brom in Chloroform ein braungrünes Additionsprodukt. — Hydrochlorid. Krystalle.

O·CH₃; Br· ·Br; NH₂

3.5-Dibrom-4-amino-phenol-äthyläther, 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol $C_8H_9ONBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Phenetidin und Brom in Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 125). Man versetzt p-Amino-phenol mit 2 Mol Brom in Chloroform + Petroläther unter Kühlung und behandelt das Reaktionsprodukt mit Diäthylsulfat und Kalilauge (F., *M.* **38**, 337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80°. Ist langsam flüchtig mit Wasserdampf. Löslich

in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Reduzieren 3.5-Dibrom-phenetol.

3.5-Dibrom-4-acetamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dibrom-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{11}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-phenetol und Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (FUCHS, *M.* **38**, 338). — Nadeln (aus Wasser). F: 144°. Löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser.

x.x.x-Tribrom-4-methoxy-diphenylamin $C_{13}H_{10}ONBr_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-diphenylamin und Brom in indifferenten Lösungsmitteln (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 707). — Nadeln (aus Eisessig). F: 100,5°.

x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 = C_{12}H_7NBr_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-diphenylamin und Brom in Chloroform oder Benzol + Chloroform (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 708). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in kaltem Alkohol. — Gibt mit 1 Mol Brom in Benzol + Chloroform die Additionsverbindung $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 + Br_2$ (s. u.). — Die Lösung in Eisessig wird bei Zusatz von rauchender Salpetersäure blutrot (WIE., WE., *B.* **43**, 711).

Additionsverbindung $C_{14}H_{13}O_2NBr_2 + Br_2$. *B.* s. o. — Grüne Krystalle. F: 104° (Zers.) (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 710). — Zersetzt sich in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin, x.x.x-Tribrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin und x.x.x.x-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin.

x.x.x-Tribrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_2NBr_3 = C_{12}H_6NBr_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Zersetzung der Additionsverbindung aus x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin und 1 Mol Brom (s. o.) in Chloroform bei Zimmertemperatur (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 710). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135,5°. — Die Lösung in Eisessig wird bei Zusatz von rauchender Salpetersäure karmoisinrot.

x.x.x.x-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin $C_{14}H_{11}O_2NBr_4 = C_{12}H_5NBr_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Verbindungen bei der Zersetzung der Additionsverbindung aus x.x-Dibrom-4.4'-dimethoxy-diphenylamin und 1 Mol Brom (s. o.) in Chloroform bei Zimmertemperatur (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 710). — Lamellen (aus Eisessig). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Ligroin und Aceton, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Gasolin. — Die Lösung in Eisessig wird bei Zusatz von rauchender Salpetersäure karmoisinrot.

x.x.x-Tribrom-tris-[4-methoxy-phenyl]-amin $C_{21}H_{18}O_3NBr_3 = C_{18}H_9NBr_3(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Entsteht beim Auflösen der Additionsverbindung aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-amin und 3 Atomen Brom (S. 153) in Chloroform (WIELAND, WECKER, *B.* **43**, 706). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Gasolin.

x.x-Dibrom-4-oxy-4'-anilino-diphenylamin $C_{18}H_{14}ON_2Br_2 = C_{18}H_{13}N_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Brom auf 4-Oxy-4'-anilino-diphenylamin in o-Dichlorbenzol bei 10—15° (BASF, D. R. P. 260329; *C.* **1913** II, 106; *Frdl.* **11**, 245). — Hydrobromid. Grünes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

2-Jod-4-acetamino-phenol-äthyläther, 2-Jod-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{12}O_2NI$, s. nebenstehende Formel *(S. 520)*. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Phenacetin mit Jodmonochlorid in konz. Salzsäure (COHN, *P. C. H.* **53**, 33). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146°.

[Formel: Benzolring mit $O \cdot C_2H_5$ (oben), ·I (2-Stellung), $NH \cdot CO \cdot CH_3$ (unten)]

Trimethyl-[3.5-dijod-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd, 2.6-Dijod-4-dimethylamino-phenol-hydroxymethylat $C_9H_{13}O_2NI_2$, s. nebenstehende Formel. — 2.6-Dijod-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}ONI_2 = (CH_3)_3N{:}C{<}{}^{CH:CI}_{CH:CI}{>}CO$. *B.* Man reduziert 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit Zinnchlorür und Salzsäure, diazotiert das Reaktionsprodukt und kocht es dann mit Kaliumjodid und Wasser (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 187). — Silberglänzende Schuppen mit $3H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 189—190°. Löslich in Salzsäure. — Bei Einw. von konz. Salpetersäure entsteht 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4). — Pikrat $C_9H_{11}ONI_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.).

[Formel: Benzolring mit OH (oben), I· und ·I (2- und 6-Stellung), $N(CH_3)_3 \cdot OH$ (unten)]

b) Nitro-Derivate und Azido-Derivate des 4-Amino-phenols.

2-Nitro-4-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 520)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') mit Jod und schwefliger Säure auf dem Wasserbad (BART, D. R. P. 258059; *C.* **1913** I, 1374; *Frdl.* **11**, 152). Durch Reduktion von 4'-Chlor-3-nitro-4-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3') mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf dem Wasser-

[Formel: Benzolring mit OH (oben), ·NO_2 (2-Stellung), NH_2 (unten)]

bad (B.). — F: 127° (B.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1311. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (B.). — Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht 2-Nitro-4-diazo-phenol (Syst. No. 2199) (MOR., P., *Soc.* 107, 652).

2-Nitro-4-amino-phenol-methyläther, 2-Nitro-4-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 520)*. Orangefarbene Prismen und Platten (aus Äther + Ligroin). F: 56—57° (KLEMENC, *B.* 47, 1411), 57—57,5° (korr.) (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1455). Leicht löslich in kaltem Aceton, Alkohol, Äther und heißem Wasser, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Toluol; löslich in heißer 10%iger Salzsäure mit blaßgelber Farbe (H., J.). — Liefert beim Diazotieren und Kochen mit Methanol o-Nitro-anisol (KL.). Beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung entsteht das Diazoniumsulfat, das beim Kochen neben geringen Mengen o-Nitro-phenol eine amorphe Verbindung liefert; beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung bei 70—80° entsteht vorwiegend 2-Nitro-4-diazo-phenol (KL.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (KL.). — Sulfat. Gelbbraune Schuppen (aus Wasser). F: 243° (Zers.) (KL.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Nitro-4-amino-phenol-äthyläther, 2-Nitro-4-amino-phenetol $C_8H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 520)*. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf 4-Fluor-2-nitro-phenetol in alkoh. Lösung (SWARTS, *Bl. Acad. Belg.* 1913, 269). — F: 170°.

2-Nitro-4-methylamino-phenol $C_7H_8O_3N_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-4-[methyl-acetyl-amino]-phenol beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 105, 2077). — Dunkelrotbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 113—114°. Die alkal. Lösung ist rot.

2-Nitro-4-dimethylamino-phenol-methyläther, 2-Nitro-4-dimethylamino-anisol $C_9H_{12}O_3N_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dimethyl-p-anisidin beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (AGFA, D. R. P. 234307; *C.* 1911 I, 1617; *Frdl.* 10, 951). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 46°.

2-Nitro-4-acetamino-phenol-methyläther, 2-Nitro-4-acetamino-anisol $C_9H_{10}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 521)*. *B.* Beim Erwärmen von 2-Nitro-4-amino-anisol mit Acetanhydrid (KLEMENC, *B.* 47, 1412). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 153°.

2-Nitro-4-chloracetamino-phenol-methyläther, 2-Nitro-4-chloracetamino-anisol $C_9H_9O_4N_2Cl$ = $CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-anisol, Chloracetylchlorid, Eisessig und konz. Natriumacetat-Lösung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1455). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 149,5—151,5°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Chloroform, sehr wenig in Wasser.

2-Nitro-4-[methyl-acetyl-amino]-phenol $C_9H_{10}O_4N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4-[Methyl-acetylamino]-phenol in Eisessig unter Kühlung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 105, 2076). — Ockerfarbige Krystalle (aus Alkohol). F: 161—162°. — Liefert bei weiterem Nitrieren 2.6-Dinitro-[4-methyl-acetyl-amino]-phenol.

3-Nitro-4-amino-phenol $C_6H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 521)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MORGAN, MOSS, PORTER, *Soc.* 107, 1311. — Beim Behandeln mit Äthylnitrit in Essigsäure oder mit Stickoxyden in Alkohol + Äther entsteht 3-Nitro-4-diazo-phenol; mit Äthylnitrit in Salzsäure erhält man 3-Nitro-phenol-diazoniumchlorid-(4) (MOR., P., *Soc.* 107, 654).

OH · NO_2 · NH_2 [Strukturformel]

3-Nitro-4-amino-phenol-methyläther, 3-Nitro-4-amino-anisol $C_7H_8O_3N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 521)*. *B.* Durch Verseifung von 3-Nitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol, 3-Nitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* 45, 352; *C.* 1912 I, 1992) oder 3-Nitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol (R., DE L., *B.* 43, 3461) mit konz. Schwefelsäure.

3-Nitro-4-amino-phenol-äthyläther, 3-Nitro-4-amino-phenetol $C_8H_{10}O_3N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 521)*. *B.* Durch Verseifung von 3-Nitro-4-lactylamino-phenetol mit alkoh. Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 83, 8).

3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{11}O_6N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-p-anisidid und Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 80° (REVERDIN, *B.* 44, 2365). — Orangefarbene Nadeln. F: 172°. Löslich in Aceton und heißem Benzol, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaugrüne, in Braun übergehende Färbung (R., *B.* 44, 2369).

3-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 3-Nitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{11}O_6N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen

Produkten beim Behandeln von 3-Nitro-benzoesäure-p-anisidid in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 80° (REVERDIN, *B.* **44**, 2366). — Orangefarbene Krystalle. F: 165—166°. Löslich in Aceton, Essigsäure und heißem Alkohol. — Gibt bei der Nitrierung 2.3-Dinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol.

3-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 3-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 50° oder in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 100° (REVERDIN, *B.* **44**, 2367). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 204°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißer Essigsäure und in Aceton. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 42° in Eisessig 2.3-Dinitro-4-[4-nitro-benzamino]-anisol.

3-Nitro-4-carbäthoxyamino-phenol, 2-Nitro-4-oxy-phenylurethan $C_9H_{10}O_5N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-phenol und Chlorameisensäureäthylester (BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* **1915** II, 730; *Frdl.* **12**, 685). — Grünlich goldglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe.

3-Nitro-4-lactylamino-phenol-äthyläther, 3-Nitro-4-lactylamino-phenetol, Nitrolactophenin $C_{11}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Lactophenin (S. 175) in Eisessig beim Behandeln mit 2 Mol Salpetersäure (D: 1,40) unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 7; vgl. a. MARON, BLOCH, *B.* **47**, 719; BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* **1915** II, 730; *Frdl.* **12**, 685). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol oder aus Benzol). F: 112° (E.), 115° (M., BL.), 115—116° (B. & Co.). Löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Ligroin, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Wasser (M., BL.). 100 Tle. 70%iger Alkohol lösen bei Zimmertemperatur 6, bei Siedetemperatur 18 Tle. (E.). — Liefert bei elektrolytischer Reduktion in wäßrig-alkoholischer essigsaurer Natriumacetat-Lösung bei Siedetemperatur 3.3'-Diäthoxy-6.6'-bis-lactylamino-azobenzol; bei elektrolytischer Reduktion in wäßrig-alkoholischer salzsaurer Zinnchlorür-Lösung erhält man 5-Äthoxy-benzimidazolon und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 161° (E., *J. pr.* [2] **83**, 19). Gibt bei Verseifung mit alkoh. Kalilauge 3-Nitro-4-amino-phenetol (E.).

3-Nitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol, 3-Nitro-benzolsulfonsäure-[2-nitro-4-methoxy-anilid] $C_{13}H_{11}O_7N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 5—10° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 351). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Gibt bei der Verseifung 3-Nitro-4-amino-anisol.

3-Nitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2-nitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{13}O_7N_3S = O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,38) bei 36° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 352; *C.* **1912** I, 1992). — Gelbe Prismen. F: 132°. Löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-4-amino-anisol.

3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol, p-Toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-äthoxy-anilid] $C_{15}H_{16}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 524).* Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in Eisessig bei 30° und nachfolgenden Verseifen entsteht 3.5-Dinitro-4-amino-phenetol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 674; *J. pr.* [2] **88**, 321; *C.* **1913** II, 857).

3-Nitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol, N-Acetyl-p-toluolsulfonsäure-[2-nitro-4-methoxy-anilid] $C_{16}H_{16}O_6N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-acetyl-p-anisidin in Eisessig beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) auf ca. 80° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 197°. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Essigsäure und Benzol. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 3-Nitro-4-amino-anisol.

2'.4'.x-Trinitro-4-oxy-diphenylamin $C_{12}H_8O_7N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ oder $(O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2'.4'.x-Trinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin mit starker Schwefelsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 548). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 239—240°. — Läßt sich weder methylieren noch benzylieren.

2'.4'.x-Trinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$ oder $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2'.4'-Dinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 548). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203°.

Löslich in verd. Natronlauge. — Bei Einw. von rauchender Salpetersäure entsteht 2'.4'.x.x-Tetranitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin (S. 195).

6-Brom-2-nitro-4-amino-phenol $C_6H_5O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 6-Brom-2-nitro-4-benzamino-phenol mit konz. Schwefelsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 183). — Rotbraune Schuppen und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149°. — Liefert farblose Salze mit Säuren. Die alkal. Lösung ist orangefarben. — Gibt mit Dimethylsulfat und Alkali 6-Brom-2-nitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (s. u.).

[Formel: Benzolring mit OH, Br, NO_2, NH_2]

Trimethyl-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_4N_2Br$ = $HO\cdot N(CH_3)_3\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$. — 6-Brom-2-nitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}O_3N_2Br = (CH_3)_3N:C<^{CH=CBr}_{CH:C(NO_2)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-2-nitro-4-amino-phenol mit Dimethylsulfat und Alkali (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 184). — Orangefarbene Schuppen mit 2 Mol H_2O (aus saurer Lösung durch Ammoniak abgeschieden). Wird bei 100° wasserfrei und färbt sich gelbbraun; zersetzt sich bei 220—225°.

6-Brom-2-nitro-4-benzamino-phenol $C_{13}H_9O_4N_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$ *(S. 525). B.* Man nitriert 2-Brom-4-benzamino-phenol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,5) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 182). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 257°. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 6-Brom-2-nitro-4-amino-phenol.

Trimethyl-[5-jod-3-nitro-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_4N_2I$, s. nebenstehende Formel. — 6-Jod-2-nitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}O_3N_2I = (CH_3)_3N:C<^{CH=CI}_{CH:C(NO_2)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man kocht 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4)(S. 191) mit verd. Ammoniak und Ammoniumsulfid, diazotiert das Reaktions-Produkt und erhitzt die Diazoverbindung mit Kaliumjodid in Wasser (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 180). — Gelbbraune Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 200°. — $C_9H_{11}O_3N_2I + HCl$. Silberglänzende Schuppen (aus verd. Salzsäure).

[Formel: Benzolring mit OH, I, NO_2, $N(CH_3)_3\cdot OH$]

2.3-Dinitro-4-amino-phenol $C_6H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 525)*.
S. 525, Zeile 26 v. u. statt „Soc. 19" lies „Soc. 91".

[Formel: Benzolring mit OH, NO_2, NO_2, NH_2]

2.3-Dinitro-4-amino-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 525). B.* Bei Verseifung von 2.3-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 353; *C.* **1912** I, 1992) oder 2.3-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol (R., DE L., *B.* **43**, 3462) mit konz. Schwefelsäure. — F: 188°.

2.3-Dinitro-4-amino-phenol-äthyläther, 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol $C_8H_9O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 525). B.* Man verseift 2.3-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 672; *J. pr.* [2] **88**, 320; *C.* **1913** II, 857). — F: 145°.

2.3-Dinitro-4-methylamino-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-methylamino-anisol $C_8H_9O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dinitro-4-amino-anisol in methylalkoholischer Lösung mit Dimethylsulfat (REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 557; *Bl.* [4] **9**, 928). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 150° und 156°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol.

2.3-Dinitro-4-benzamino-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-benzamino-anisol $C_{14}H_{11}O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 526).* Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol und eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_8N_4$ (gelbe Nadeln; F: 259°) (REVERDIN, *B.* **43**, 1850; *C. r.* **150**, 1433; *C.* **1910** II, 303; vgl. R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; M., R., *Soc.* **103**, 1486).

2.3-Dinitro-4-[2-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-[2-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{10}O_8N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-p-anisidid in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 50°, neben anderen Produkten (REVERDIN, *B.* **44**, 2364). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Essigsäure und Aceton.

2.3-Dinitro-4-[3-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{10}O_8N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben

anderen Produkten aus 3-Nitro-benzoesäure-p-anisidid in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 50—60° (REVERDIN, *B.* **44**, 2366). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°. Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in Essigsäure und Aceton. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol (R.; vgl. R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; M., R., *Soc.* **103**, 1486).

2.3-Dinitro-4-[4-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3-Dinitro-4-[4-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_{10}O_8N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Nitro-benzoesäure-p-anisidid oder von 3-Nitro-4-[4-nitro-benzamino]-anisol in Eisessig und Salpetersäure (D: 1,52) bei 70° bezw. 42° (REVERDIN, *B.* **44**, 2367). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 208°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aceton.

2.3-Dinitro-4-lactylamino-phenetol, Milchsäure-[2.3-dinitro-4-äthoxy-anilid], Dinitrolactophenin $C_{11}H_{13}O_7N_3 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BLANKSMA, *R.* **27**, 49. — *B.* Beim Eintragen von Lactophenin (S. 175) in Salpetersäure (D: 1,40) unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 8). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 135° (E.). — Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol (E.). Liefert beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung den Salpetersäureester (s. folgenden Artikel) (E.).

Salpetersäureester des 2.3-Dinitro-4-lactylamino-phenetols, Salpetersäureester des Milchsäure-[2.3-dinitro-4-äthoxy-anilids] $C_{11}H_{12}O_9N_4 = CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. BLANKSMA, *R.* **27**, 49. — *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dinitro-4-lactylamino-phenetol mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (ELBS, *J. pr.* [2] **83**, 9). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 192° (Zers.) (E.). — Geht beim Kochen mit Wasser teilweise in 2.3-Dinitro-4-lactylamino-phenetol über (E.). Liefert beim Kochen mit verd. alkoh. Kalilauge 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol (E.).

2.3-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-anisol, p-Toluolsulfonsäure-[2.3-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{13}O_7N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 527)*. *B.* Entsteht als Hauptprodukt, wenn man p-Toluolsulfonsäure-p-anisidid in Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° einträgt und dann das Reaktionsgemisch auf ca. 55° erwärmt (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461).

2.3-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.3-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{12}O_9N_4S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid bei —5° bis +10° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 353; *C.* **1912** I, 1992). — Fast farblose Prismen (aus Essigsäure). F: 180°. In der Wärme löslich in Alkohol, Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2.3-Dinitro-4-amino-anisol.

2.3-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol, p-Toluolsulfonsäure-[2.3-dinitro-4-äthoxy-anilid] $C_{15}H_{15}O_7N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-p-phenetidid in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 25—30° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 672; *J. pr.* [2] **88**, 320; *C.* **1913** II, 857; vgl. a. R., *C.* **1912** II, 2071). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 161°; löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin; löslich in Sodalösung mit brauner Farbe (R., F.). — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2.3-Dinitro-4-amino-phenetol (R., F.).

2.3-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol, N-Acetyl-p-toluolsulfonsäure-[2.3-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{16}H_{15}O_8N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2.5-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol beim Behandeln von p-Toluolsulfonyl-acetyl-p-anisidin mit Salpetersäure (D: 1,52) bei ca. 65° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 205°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. — Gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure 2.3-Dinitro-4-amino-anisol.

2.5-Dinitro-4-amino-phenol-methyläther, 2.5-Dinitro-4-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 527)*. *B.* Durch Verseifung von 2.5-Dinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350), 2.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol (R., DE L., *B.* **45**, 353; *C.* **1912** I, 1992) oder 2.5-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol (R., DE L., *B.* **43**, 3462) mit konz. Schwefelsäure.

[Strukturformel: $O\cdot CH_3$ oben, $\cdot NO_2$ rechts, $O_2N\cdot$ links, NH_2 unten]

2.5-Dinitro-4-methylamino-phenol-methyläther, 2.5-Dinitro-4-methylamino-anisol $C_8H_9O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 2.5-Dinitro-4-amino-anisol mit Dimethylsulfat (REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 557; *Bl.* [4] **9**, 928). — Dunkelrote Nadeln. F: 201—202°.

2.5-Dinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol, 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.5-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{13}H_{10}O_9N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,38) bei 36° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350). — Orangegelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 170°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2.5-Dinitro-4-amino-anisol.

2.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.5-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{12}O_9N_4S = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 2.3-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol beim Behandeln von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —5° bis +10° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 353; *C.* **1912** I, 1992). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und kalter Essigsäure, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.5-Dinitro-4-amino-anisol.

2.5-Dinitro-4-[p-toluolsulfonyl-acetyl-amino]-anisol, N-Acetyl-p-toluolsulfonsäure-[2.5-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{16}H_{15}O_8N_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben N-Acetyl-p-toluolsulfonsäure-[2.3-dinitro-4-methoxy-anilid] beim Behandeln von p-Toluolsulfonyl-acetyl-p-anisidin mit Salpetersäure (D: 1,52) bei ca. 65° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **43**, 3461). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 169°. Löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung 2.5-Dinitro-4-amino-anisol.

2.6-Dinitro-4-amino-phenol, Isopikraminsäure $C_6H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 527*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und wäßr. Natronlauge: MELDOLA, HEWITT, *Soc.* **103**, 879. — Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat oder Methyljodid je nach den Bedingungen 2.6-Dinitro-4-methylamino-phenol, 2.6-Dinitro-4-dimethylamino-phenol oder 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 923).

OH, O_2N, NO_2, NH_2

2.6-Dinitro-4-amino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-4-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ (*S. 528*). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: MELDOLA, HEWITT, *Soc.* **103**, 882.

2.6-Dinitro-4-amino-phenol-äthyläther, 2.6-Dinitro-4-amino-phenetol $C_8H_9O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Verseifung von 2.6-Dinitro-4-acetamino-phenetol mit Schwefelsäure (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 674; *J. pr.* [2] **88**, 322; *C.* **1913** II, 857). Bei der Äthylierung von Isopikraminsäure (R., F.). — Gelbe Blättchen. F: 172°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure.

2.6-Dinitro-4-methylamino-phenol, N-Methyl-isopikraminsäure $C_7H_7O_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Isopikraminsäure mit einem Gemisch aus Monomethylsulfat und Dimethylsulfat (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 924). Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und Ammoniumjodid auf 205—210° (M., H., *Soc.* **101**, 928). Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-anisol mit Schwefelsäure (M., H., *Soc.* **105**, 2083). Aus 2.6-Dinitro-4-[methyl-acetyl-amino]-phenol beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure (M., H., *Soc.* **105**, 2077). — Dunkelpurpurfarbene Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). F: 153—154°. Die Lösung in Ammoniak ist purpurfarben, die alkal. Lösung ist rot. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Diäthylsulfat auf 100° 2.6-Dinitro-4-methyläthylamino-phenetol und 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-methyldiäthylimid-(4) (S. 191).

2.6-Dinitro-4-dimethylamino-phenol, N.N-Dimethyl-isopikraminsäure $C_8H_9O_5N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isopikraminsäure beim Erhitzen mit Methyljodid im Einschlußrohr auf 100° oder beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 923, 924). Beim Erhitzen von 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 135—140° (M., H., *Soc.* **101**, 929). Aus 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-dimethylbenzylimid-(4) (S. 192) beim Erhitzen mit Schwefelsäure (M., H., *Soc.* **105**, 2082). — Kupferglänzende purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 182° bis 183°. Löslich in verd. Mineralsäuren; die Lösungen in verd. Alkalien sind rot.

2.6-Dinitro-4-dimethylamino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-4-dimethylamino-anisol $C_9H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 2.6-Dinitro-4-amino-anisol mit Dimethylsulfat (REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 555; *Bl.* [4] **9**, 926). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 150°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure und Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad 2.6-Dinitro-4-methylnitramino-anisol.

[2.6 - Dinitro - 4 - dimethylamino - phenyl] - acetat, N.N - Dimethyl - O - acetyl-isopikraminsäure $C_{10}H_{11}O_6N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-isopikraminsäure und Acetanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 924). — Braune Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 156—158°.

[2.6 - Dinitro - 4 - dimethylamino - phenyl] - benzoat, N.N - Dimethyl - O-benzoyl-isopikraminsäure $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-isopikraminsäure, Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 924). — Rote Schuppen (aus Alkohol). F: 178—179°.

Trimethyl - [3.5 - dinitro - 4 - oxy - phenyl] - ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_6N_3 = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. — 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}O_5N_3 = (CH_3)_3N{:}C{<}{CH{:}C(NO_2) \atop CH{:}C(NO_2)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man behandelt Isopikraminsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge oder Ammoniak und erhitzt das hierbei entstandene Hydrat (s. u.) auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 922, 927). Beim Erhitzen von Isopikraminsäure mit Methyljodid, Alkali und Methanol im Einschlußrohr auf 115—120° (M., H.). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf Trimethyl-[4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd (M., H., *Soc.* **101**, 929). — Ockergelbes Krystallpulver. Nimmt in kaltem Wasser langsam, in heißem Wasser schnell 1 Mol H_2O auf. Bildet mit Mineralsäuren Salze, die leicht dissoziieren. — Durch Kochen mit verd. Ammoniak und Ammoniumsulfid wird eine Nitrogruppe, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure werden beide Nitrogruppen reduziert; die erhaltenen Amino-Verbindungen wurden als Benzoate isoliert (M., H., *Soc.* **101**, 929; **103**, 179). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 135—140° erhält man N.N-Dimethyl-isopikraminsäure (M., H., *Soc.* **101**, 929). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und Ammoniumjodid auf 205—210° entsteht N-Methyl-isopikraminsäure (M., H., *Soc.* **101**, 928). — Hydrat $C_9H_{11}O_5N_3 + H_2O = (CH_3)_3N{:}C{<}{CH{:}C(NO_2) \atop CH{:}C(NO_2)}{>}C{<}{OH \atop OH}$ (?). Hellrote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°. Verliert 1 Mol H_2O beim Erhitzen auf 100° oder bei Einw. einer starken wäßrigen Hydrazin-Lösung. — Hydrobromid. Nadeln. — Perjodid $C_9H_{11}O_5N_3 + HI + 2I$. Ockerfarbene Blättchen. — Nitrat. Prismen. — Chloroplatinat. Hellockerfarbene Blättchen, die an der Luft in ockerfarbene Nadeln übergehen.

2.6 - Dinitro - 4 - methyläthylamino-phenol, N-Methyl-N-äthyl-isopikraminsäure $C_9H_{11}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-methyläthylamino-phenetol beim Kochen mit starker Schwefelsäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2079). — Dunkelbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 104—105°. — Ammoniumsalz. Bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung in heißem Wasser ist purpurfarben.

2.6-Dinitro-4-methyläthylamino-phenol-äthyläther, 2.6-Dinitro-4-methyläthyl-amino-phenetol $C_{11}H_{15}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-isopikraminsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Diäthylsulfat auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2077). — Bernsteingelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 67—68°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Ist schwach basisch. — Liefert beim Kochen mit starker Schwefelsäure 2.6-Dinitro-4-methyläthylamino-phenol.

Methyl - diäthyl - [3.5 - dinitro - 4 - oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_6N_3 = HO \cdot N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. — 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-methyldiäthyl-imid-(4) $C_{11}H_{15}O_5N_3 = (C_2H_5)_2N(CH_3){:}C{<}{CH{:}C(NO_2) \atop CH{:}C(NO_2)}{>}CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Methyl-isopikraminsäure bei 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Diäthylsulfat auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2078). — Orangefarbene Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Wird bei 250° schwarz, schmilzt nicht bis 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Ist stark basisch. — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure.

2.6-Dinitro-4-pikrylamino-phenol, 3.5.2'.4'.6'-Pentanitro-4-oxy-diphenylamin $C_{12}H_6O_{11}N_6 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Pikrylchlorid, Isopikraminsäure und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 550). — Ockergelbes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 248°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Mit tiefbrauner Farbe löslich in Alkalien; wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt. — $NaC_{12}H_5O_{11}N_6$. Rote Platten (aus Wasser). Explodiert oberhalb 300°.

2.6-Dinitro-4-benzylamino-phenol, N-Benzyl-isopikraminsäure $C_{13}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isopikraminsäure und 1 Mol Benzylchlorid in Wasser auf dem Wasserbad in 2—3 Tagen (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1482). Bei der Einw. von heißer Schwefelsäure auf 2.6-Dinitro-4-dibenzylamino-anisol (M., H., *Soc.* **105**, 2084). — Violette Prismen (aus Alkohol). F: 155—156°. Mit violetter Farbe löslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100° N-Methyl-N-benzyl-isopikraminsäure und geringe Mengen 2.6-Dinit o-benzochinon-(1.4)-dimethylbenzylimid-(4) (S. 192) (M., H., *Soc.*

105, 1484); dieses entsteht als Hauptprodukt beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali neben geringeren Mengen 2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-anisol (M., H., *Soc.* **105**, 2082). Beim Erhitzen mit Diäthylsulfat auf 100° erhält man N-Äthyl-N-benzyl-isopikraminsäure und 2.6-Dinitro-4-[äthyl-benzyl-amino]-phenetol (M., H., *Soc.* **105**, 1485, 2080). — Ammoniumsalz. Bronzeglänzende Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe. — Natriumsalz. Bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in verd. Natronlauge.

2.6-Dinitro-4-[4-nitro-benzylamino]-phenol, N-[4-Nitro-benzyl]-isopikraminsäure $C_{13}H_{10}O_7N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isopikraminsäure, p-Nitro-benzylchlorid und Natriumacetat in heißem Wasser (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 553). — Schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 193°.

2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-phenol, N-Methyl-N-benzyl-isopikraminsäure $C_{14}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus N-Benzyl-isopikraminsäure und Dimethylsulfat bei 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1484). — Braune, bronzeglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 111—112°. — Beim Erhitzen mit Diäthylsulfat auf 100° erhält man 2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-phenetol und 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-methyläthylbenzylimid-(4) (s. u.) (M., H., *Soc.* **105**, 1486, 2084).

2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-anisol $C_{15}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Methylierung von N-Benzyl-isopikraminsäure mit Dimethylsulfat und Alkali (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2083). — Bernsteingelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 75—76°. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure N-Methyl-isopikraminsäure.

2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-phenol-äthyläther, 2.6-Dinitro-4-[methyl-benzyl-amino]-phenetol $C_{16}H_{17}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-N-benzyl-isopikraminsäure und Diäthylsulfat bei 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1486, 2084). — Bernsteingelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 132—133°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure N-Methyl-N-benzyl-isopikraminsäure.

Dimethyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. — 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-dimethylbenzylimid-(4) $C_{15}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2 : C\!<\!{CH:C(NO_2) \atop CH:C(NO_2)}\!>\!CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten aus N-Benzyl-isopikraminsäure beim Erhitzen mit Dimethylsulfat auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1484) oder beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Alkali (M., H., *Soc.* **105**, 2082). — Rote Schuppen (aus salzsaurer Lösung mit Ammoniak gefällt). F: 234—235° (Zers.). — Liefert bei starkem Erhitzen mit Schwefelsäure N.N-Dimethyl-isopikraminsäure.

2.6-Dinitro-4-[äthyl-benzyl-amino]-phenol, N-Äthyl-N-benzyl-isopikraminsäure $C_{15}H_{15}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt aus N-Benzyl-isopikraminsäure und Diäthylsulfat bei 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1485). Aus 2.6-Dinitro-4-[äthyl-benzyl-amino]-phenetol beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure (M., H., *Soc.* **105**, 2081). — Purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°.

2.6-Dinitro-4-[äthyl-benzyl-amino]-phenol-äthyläther, 2.6-Dinitro-4-[äthyl-benzyl-amino]-phenetol $C_{17}H_{19}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-isopikraminsäure und Diäthylsulfat bei 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2080). — Bernsteingelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 129—130°. Ist schwach basisch. — Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure N-Äthyl-N-benzyl-isopikraminsäure.

Methyl-äthyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-benzyl-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(OH) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. — 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-methyläthylbenzylimid-(4) $C_{16}H_{17}O_5N_3 = OC\!<\!{C(NO_2):CH \atop C(NO_2):CH}\!>\!C:N(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Als Nebenprodukt beim Erhitzen von N-Methyl-N-benzyl-isopikraminsäure mit Diäthylsulfat auf 100° (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2084). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus salzsaurer Lösung durch Natronlauge gefällt). Zersetzt sich bei 191—193°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser.

2.6-Dinitro-4-dibenzylamino-phenol, N.N-Dibenzyl-isopikraminsäure $C_{20}H_{17}O_5N_3 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus Isopikraminsäure und Benzylchlorid in Wasser auf dem Wasserbad (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1483). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Mit dunkelroter Farbe löslich in Natronlauge. — Ammoniumsalz. Bronzefarbene Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser mit violetter Farbe. — Natriumsalz. Purpurfarbene bronzeglänzende Nadeln.

2.6-Dinitro-4-dibenzylamino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-4-dibenzylamino-anisol $C_{21}H_{19}O_5N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N-Dibenzyl-isopikraminsäure bei Einw. von Dimethylsulfat und Alkali (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2083). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°. — Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht N-Benzyl-isopikraminsäure.

2.6-Dinitro-4-acetamino-phenol, N-Acetyl-isopikraminsäure $C_8H_7O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 528)*. *B.* Aus 5-Acetamino-salicylsäure bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 539).

2.6-Dinitro-4-acetamino-phenol-äthyläther, 2.6-Dinitro-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenacetin beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) + konz. Schwefelsäure erst bei 15—20°, dann bei 40° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 674; *J. pr.* [2] **88**, 321; *C.* **1913** II, 857). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 148°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Verseifung mit Schwefelsäure 2.6-Dinitro-4-amino-phenetol.

2.6-Dinitro-4-[methyl-acetyl-amino]-phenol, N-Methyl-N-acetyl-isopikraminsäure $C_9H_9O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-[Methyl-acetyl-amino]-phenol oder 2-Nitro-4-[methyl-acetyl-amino]-phenol und rauchender Salpetersäure in Eisessig unter anfänglicher Kühlung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 2076). — Ockerfarbige Schuppen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142—143°. Die alkal. Lösung ist orangefarben.

2.6-Dinitro-4-methylnitramino-phenol-methyläther, 2.6-Dinitro-4-methylnitramino-anisol $C_8H_8O_7N_4 = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-dimethylamino-anisol und Salpetersäure (D: 1,52) bei Wasserbadtemperatur (REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 556; *Bl.* [4] **9**, 927). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die nach einiger Zeit verschwindet.

3.5-Dinitro-4-amino-phenol $C_6H_5O_5N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 529)*. *B.* Man erwärmt 3.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-phenetol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 673; *J. pr.* [2] **88**, 321; *C.* **1913** II, 857).

(Formel: Benzolring mit OH oben, O_2N und NO_2 seitlich, NH_2 unten)

3.5-Dinitro-4-amino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-anisol $C_7H_7O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 529)*. *B.* Durch Verseifung von 3.5-Dinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350; *C.* **1912** I, 1992) oder 3.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol (R., DE L., *B.* **45**, 352; *C.* **1912** I, 1992) mit konz. Schwefelsäure.

3.5-Dinitro-4-amino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-phenetol $C_8H_9O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 3.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-phenetol mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 673; *J. pr.* [2] **88**, 321; *C.* **1913** II, 857). Beim Nitrieren von 3-Nitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 30° und nachfolgenden Verseifen (R., F.). — Rote Blättchen (aus Essigsäure). F: 138—139°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Essigsäure.

[3.5-Dinitro-4-amino-phenyl]-acetat, Essigsäure-[3.5-dinitro-4-amino-phenylester] $C_8H_7O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3.5-Dinitro-4-amino-phenol in wenig Eisessig $^1/_2$ Stde. mit 2—3 Mol Acetanhydrid (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 411). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: M., H., *Soc.* **105**, 414.

[3.5-Dinitro-4-amino-phenyl]-propionat, Propionsäure-[3.5-dinitro-4-amino-phenylester] $C_9H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 3.5-Dinitro-4-amino-phenol mit Propionsäure und Propionsäureanhydrid (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 416). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°.

3.5-Dinitro-4-methylamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-4-methylamino-anisol $C_8H_9O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 555; *Bl.* [4] **9**, 926. — *B.* Beim Kochen von 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-anisol mit Phenol oder von 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-anisol mit Salzsäure (R., *Bl.* [4] **9**, 45; *J. pr.* [2] **83**, 166). — Rote Nadeln (aus verd. Essigsäure), granatrote Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 129°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser und in Sodalösung.

3.5-Dinitro-4-methylamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenetol $C_9H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenetol durch Kochen mit Phenol (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 205; *Bl.* [4] **11**, 488). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigsäure, schwer in Äther und Ligroin.

3.5-Dinitro-4-acetamino-phenol $C_8H_7O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ *(S. 530)*. Gibt mit rauchender Salpetersäure bei 0° 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 797; *Bl.* [4] **13**, 991; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1493).

[3.5-Dinitro-4-acetamino-phenyl]-acetat, O.N-Diacetyl-[3.5-dinitro-4-amino-phenol] $C_{10}H_9O_7N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 530)*. Liefert mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure bei 0° 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 798; *Bl.* [4] **13**, 991; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1493).

3.5-Dinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol, 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.6-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{13}H_{10}O_9N_4S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Behandeln von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,38) bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Eisessig bei ca. 70° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 350; *C.* **1912** I, 1992). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°. Löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure, unlöslich in kaltem Benzol und Ligroin. — Gibt bei Verseifung mit konz. Schwefelsäure 3.5-Dinitro-4-amino-anisol.

3.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.6-dinitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{12}O_9N_4S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,38) bei 62° oder mit Salpetersäure (D: 1,38) und Eisessig bei 67° (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 352; *C.* **1912** I, 1992). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125—140°. Löslich in Benzol und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 3.5-Dinitro-4-amino-anisol.

3.5-Dinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-phenetol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.6-dinitro-4-äthoxy-anilid] $C_{15}H_{14}O_9N_4S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-phenetidid in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 50° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 673; *J. pr.* [2] **88**, 320; *C.* **1913** II, 857). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 163°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt bei 1-stündigem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-amino-phenol; bei kürzerem Erwärmen auf 70—80° erhält man 3.5-Dinitro-4-amino-phenetol.

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-4-methyl-nitrosamino-anisol $C_8H_8O_6N_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 555; *Bl.* [4] **9**, 926. — *B.* Aus Dimethyl-p-anisidin in Eisessig durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) bei höchstens 20° (R., *Bl.* [4] **9**, 44; *J. pr.* [2] **83**, 165). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-anisol (R., *Bl.* [4] **9**, 46; *J. pr.* [2] **83**, 167). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°. Sehr leicht löslich in Essigsäure und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Färbt sich an der Luft rosa. Gibt beim Kochen mit Salzsäure 3.5-Dinitro-4-methylamino-anisol. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-anisol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-methyl-nitrosamino-phenetol $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dimethyl-p-phenetidin in Eisessig beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) bei höchstens 20° (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 203; *Bl.* [4] **11**, 487). Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenetol (R., L.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Aceton, Essigsäure und Essigester, löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 30° erhält man 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenetol.

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-anisol $C_8H_8O_7N_4 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, DE LUC, *J. pr.* [2] **84**, 555; *Bl.* [4] **9**, 926. — *B.* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Dimethyl-p-anisidin oder auf 3.5-Dinitro-4-methyl-nitrosamino-anisol (R., *Bl.* [4] **9**, 44; *J. pr.* [2] **83**, 165). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Essigsäure und Aceton, löslich in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit feuerroter Farbe unter Bildung von 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-anisol. Liefert beim Kochen mit 4%iger Natronlauge 2.6-Dinitro-hydrochinon-4-methyläther. Gibt beim Kochen mit Phenol 3.5-Dinitro-4-methylamino-anisol.

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-phenetol $C_9H_{10}O_7N_4 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-phenetol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 30° (REVERDIN, LIEBL, *J. pr.* [2] **86**, 204; *Bl.* [4] **11**, 488). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Salpetersäure). F: 95°. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Benzol, löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Löst sich in konz.

Schwefelsäure mit roter Farbe unter Bildung von 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-phenetol. Beim Kochen mit Phenol entsteht 3.5-Dinitro-4-methylamino-phenetol.

x.x-Dinitro-4-isovalerylamino-phenol $C_{11}H_{13}O_6N_3 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Man nitriert das aus 4-Amino-phenol und Isovaleriansäureanhydrid in Gegenwart von etwas Schwefelsäure entstehende Produkt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 2042). — Gelbbraune Nadeln. F: 177°.

2'.4'.x.x-Tetranitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin $C_{14}H_9O_{10}N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$ oder $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. Ist vielleicht identisch mit dem im *Hptw. Bd. XIII, S. 528* beschriebenen Acetylderivat des 3.5.2'.4'-Tetranitro-4-oxy-diphenylamins (F: 210°) von REVERDIN, DRESEL (*B.* **38**, 1599; *Bl.* [3] **33**, 568) (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 549 Anm.). — *B.* Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2'.4'-Dinitro-4-acetoxy-N-acetyl-diphenylamin (S. 162) oder 2'.4'.x-Trinitro-4-oxy-N-acetyl-diphenylamin (S. 187) (M., F., BR., *Soc.* **111**, 549). — Ockergelbe Platten (aus Eisessig). F: 209—211°; schwer löslich in Alkohol (M., F., BR.). — Ließ sich nicht hydrolysieren (M., F., BR.).

2.3.5 - Trinitro - 4 - amino - phenol - methyläther, 2.3.5 - Trinitro-4-amino-anisol $C_7H_6O_7N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 532*). Zur Konstitution vgl. REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 787; *Bl.* [4] **13**, 982; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485. — *B.* Durch Verseifung von 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol (R., *B.* **43**, 1850; *C. r.* **150**, 1433; *C.* **1910** II, 303), 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol (R., DE LUC, *B.* **45**, 351; *C.* **1912** I, 1992) oder 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol (R., DE L., *B.* **45**, 352; *C.* **1912** I, 1992) mit konz. Schwefelsäure. Durch Verseifung von 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol (R., M., *J. pr.* [2] **88**, 799; *Bl.* [4] **13**, 992; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1493). — Grünlich glänzende rotbraune Nadeln (aus Wasser) oder rotbraune rhombische Krystalle (aus Aceton); F: 127—128°; leicht löslich in Aceton und Nitrobenzol, löslich in Benzol und Äther (R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MELDOLA, HEWITT, *Soc.* **103**, 884. — Verhalten beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 150°: R., M., *J. pr.* [2] **88**, 789; *Bl.* [4] **13**, 984; M., R., *Soc.* **103**, 1487. Liefert beim Erwärmen mit Natriumacetat in Wasser oder Alkohol auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-methyläther (R.; R., M.; M., R.). Gibt beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-methyläther-2-phenyläther (R., M.; M., R.). Beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad erhält man 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol (R., M.; M., R.); analog verlaufen die Reaktionen mit Methylamin, Anilin und p-Toluidin (R.; R., M.; M., R.). 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol liefert beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser 3.6-Dinitro-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) (Syst. No. 2199) (M., R., *Soc.* **97**, 1206). Beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol erhält man 2 isomere x.x-Dinitro-x-oxy-x-methoxy-benzole mit den Schmelzpunkten 181° bezw. 114° (Ergw. Bd. VI, S. 425) (R., M., *J. pr.* [2] **88**, 790; *Bl.* [4] **13**, 984; M., R., *Soc.* **103**, 1487).

(Formel: Benzolring mit $O\cdot CH_3$ oben, NO_2, NO_2 rechts, O_2N links, NH_2 unten)

2.3.5 - Trinitro - 4 - amino - phenol - äthyläther, 2.3.5 - Trinitro - 4 - amino - phenetol $C_8H_8O_7N_4 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot C_2H_5$ (*S. 532*). *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5-Trinitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol mit konz. Schwefelsäure auf 70—80° (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 676; *J. pr.* [2] **88**, 323; *C.* **1913** II, 857; vgl. a. R., *C.* **1912** II, 2071). — Rote Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Methanol). F: 126—127°; leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, Essigsäure und Nitrobenzol (R., F.). — Reagiert völlig analog der vorangehenden Verbindung (R., F.).

2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol $C_8H_6O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. *B.* Aus O.N-Diacetyl-[4-amino-phenol] und rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei 0° (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 798; *Bl.* [4] **13**, 991; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1493). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.5-Dinitro-4-acetamino-phenol bei 0° (R., M.; M., R.). — Bräunliche Schuppen (aus Eisessig). F: 191—192° (Zers.); sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, löslich in siedendem Wasser (unter Verseifung?); löslich in Sodalösung (R., M.; M., R.). — 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol liefert mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur 3.5-Dinitro-4-acetamino-2-anilino-phenol (M., HOLLELY, *Soc.* **105**, 989).

2.3.5 - Trinitro - 4 - acetamino - phenol - methyläther, 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol $C_9H_8O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol (s. o.). — *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol und Acetanhydrid in Gegenwart einer kleinen Menge konz. Schwefelsäure (REVERDIN, *B.* **43**, 1851; *C. r.* **150**,

1434; *C.* **1910** II, 303). Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenols (R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 799; *Bl.* [4] **13**, 992; M., R., *Soc.* **103**, 1493). — Nadeln (aus verd. Essigsäure oder wäßr. Aceton). F: 242°; schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich oder sehr wenig löslich in Benzol und Äther (R.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: MELDOLA, HEWITT, *Soc.* **103**, 884. — Beim Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 3.5-Dinitro-4-acetamino-2-anilino-anisol; reagiert analog mit Dimethylamin, Benzylamin, Piperidin usw. (M., HOLLELY, *Soc.* **105**, 982).

2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol-äthyläther, 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenetol $C_{10}H_{10}O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 677; *J. pr.* [2] **88**, 325; *C.* **1913** II, 857). — Nadeln. F: ca. 245°. Löslich in Aceton und Essigsäure, schwer löslich in heißem Alkohol und in Benzol.

2.3.5-Trinitro-4-benzamino-phenol-methyläther, 2.3.5-Trinitro-4-benzamino-anisol $C_{14}H_{10}O_8N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol (S. 195). — *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf Benzoesäure-p-anisidid in Acetanhydrid bei höchstens 50° (REVERDIN, *B.* **42**, 1528). — F: 220—230°. Fast unlöslich in Benzol. — Liefert bei der Verseifung mit Schwefelsäure 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol.

2.3.5-Trinitro-4-[2-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3.5-Trinitro-4-[2-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_9O_{10}N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol (S. 195). — *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2-Nitro-benzoesäure-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad (REVERDIN, *B.* **44**, 2364). — Nadeln (aus Aceton). F: 255°. Löslich in heißer Essigsäure und in Alkohol, fast unlöslich in Benzol.

2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_9O_{10}N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol (S. 195). — *B.* Beim Behandeln von 2.3-Dinitro-4-benzamino-anisol mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 60° (REVERDIN, *B.* **43**, 1849; *C. r.* **150**, 1433; *C.* **1910** II, 303). Aus 3-Nitro-benzoesäure-p-anisidid durch Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 35—70°, neben anderen Produkten (R., *B.* **44**, 2365). Beim Nitrieren von 2.3-Dinitro-4-[3-nitro-benzamino]-anisol mit Salpetersäure (D: 1,52) (R., *B.* **44**, 2366). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 247°. Löslich in heißer Essigsäure, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 3-Nitro-benzoesäure und 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol verseift.

2.3.5-Trinitro-4-[4-nitro-benzamino]-phenol-methyläther, 2.3.5-Trinitro-4-[4-nitro-benzamino]-anisol $C_{14}H_9O_{10}N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol, S. 195. — *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoesäure-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 45—50° (REVERDIN, *B.* **44**, 2366). — Nadeln (aus 40%iger Essigsäure). F: 253°. Sehr wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton; löslich in Salpetersäure (D: 1,4).

2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-benzolsulfamino]-anisol, 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[2.3.6-trinitro-4-methoxy-anilid] $C_{13}H_9O_{11}N_5S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol, S. 195. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Nitrierung von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-p-anisidid unter verschiedenen Bedingungen (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 351; *C.* **1912** I, 1992). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 189—190°. Löslich in kalter Essigsäure, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol.

2.3.5-Trinitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol, p-Toluolsulfonsäure-[2.3.6-trinitro-4-äthoxy-anilid] $C_{15}H_{14}O_9N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Nitrierung von 2.3-Dinitro-4-p-toluolsulfamino-phenetol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *Bl.* [4] **13**, 675; *J. pr.* [2] **88**, 323; *C.* **1913** II, 657; vgl. a. R., *C.* **1912** II, 2071). — Nadeln (aus Aceton). F: 217°; fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißer Essigsäure und Benzol, leicht in Aceton und heißem Nitrobenzol (R., F.).

2.3.5-Trinitro-4-[3-nitro-4-methyl-benzolsulfamino]-anisol, 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-[2.3.6-trinitro-4-methoxy-anilid] $C_{14}H_{11}O_{11}N_5S = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol, S. 195. — *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-p-anisidid mit Salpetersäure (D: 1,38) (REVERDIN, DE LUC, *B.* **45**, 352; *C.* **1912** I, 1992). — Nadeln. F: 184—185°. Löslich in Benzol und Aceton, unlöslich in kaltem Alkohol, kalter Essigsäure und in Ligroin. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Schwefelsäure 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol.

2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol $C_6H_4O_7N_4$, s. nebenstehende Formel (*S. 533*). Zur Konstitution vgl. Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88**, 796; *Bl.* [4] **13**, 989; *C.* **1914** I, 460; M., R., *Soc.* **103**, 1485. — Gibt bei der Diazotierung und nachfolgenden Behandlung mit Alkohol 2.3.6-Trinitro-phenol (R., M.; M., R.).

OH, O_2N, NO_2, NO_2, NH_2 (Strukturformel)

2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol-methyläther, 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol $C_7H_6O_7N_4 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.). — *B.* Durch Verseifung von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-anisol mit konz. Schwefelsäure bei 105° (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **97**, 456). — Dunkelrote Schuppen (aus Alkohol). F: 138—139° (M., K.). — 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol liefert beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Verdünnen der Lösung mit Wasser 3.5-Dinitro-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) (Syst. No. 2199) (M., R., *Soc.* **97**, 1206).

2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol $C_8H_6O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$ (*S. 533*). Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.). — Zur Bildung durch Nitrieren von O.N-Diacetyl-[4-amino-phenol] oder 3-Nitro-4-acetamino-phenol vgl. a. Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88**, 797; *Bl.* [4] **13**, 990; *C.* **1914** I, 462; M., R., *Soc.* **103**, 1492 Anm. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol bei Gegenwart eines Überschusses von Salzsäure, Natronlauge oder Natriumacetat: Meldola, Kuntzen, *Soc.* **97**, 455; vgl. a. M., Hewitt, *Soc.* **103**, 881. — Liefert beim Behandeln mit Natriumazid in warmem Wasser 2.6-Dinitro-3-azido-4-acetamino-phenol (M., K., *Soc.* **99**, 43). Liefert beim Kochen mit N-Acetyl-p-phenylendiamin in Alkohol 1-[4-Acetamino-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol; reagiert analog mit 4-Amino-acetophenon (M., K., *Soc.* **99**, 38, 44) und mit 5-Amino-salicylsäure (M., Foster, Brightman, *Soc.* **111**, 538). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Alkohol 2.4-Dinitro-3-oxy-6-acetamino-azobenzol; reagiert analog mit 4-Nitro-phenylhydrazin (M., K., *Soc.* **99**, 40, 42; vgl. a. M., *Soc.* **89**, 1943).

Salze: M., K., *Soc.* **97**, 444, 447. Alle Salze sind leicht löslich in Wasser und verpuffen beim Erhitzen, am stärksten das Kobaltsalz. — $NH_4C_8H_5O_8N_4$. Hellrote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 203°. — $NaC_8H_5O_8N_4 + 3H_2O$. Rote Prismen. — $KC_8H_5O_8N_4 + H_2O$. Verliert an der Luft sein Krystallwasser. — $Cu(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$. Rote Prismen. — $AgC_8H_5O_8N_4 + 3H_2O$. Rote Prismen und orangerote Blättchen. Verpufft bei 102°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser. — $Mg(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$. Prismen. — $Ba(C_8H_5O_8N_4)_2 + 3H_2O$. Tiefrote Nadeln. — $Zn(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$. Rote Prismen. — $Cd(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$. Rote Schuppen. — $TlC_8H_5O_8N_4$. Rote Blättchen. — $Pb(C_8H_5O_8N_4)_2 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln. — $Mn(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$. Dunkelrote Prismen. — $Co(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$. Rote Prismen. — $Ni(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$. Dunkelrote Prismen. — Salz des Guanidins $C_8H_6O_8N_4 + CH_5N_3$. Dunkelbraune Nadeln (aus Wasser). F: 227° (M., K., *Soc.* **97**, 452). Die Lösung in heißem Wasser ist orangefarben.

2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol-methyläther, 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-anisol $C_9H_8O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.). — *B.* Durch Behandeln des Silbersalzes von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol mit Methyljodid (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **97**, 455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. — Liefert bei der Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol. Gibt mit Anilin in siedendem Alkohol 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol.

2.3.6-Trinitro-4-propionylamino-phenol $C_9H_8O_8N_4 = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.). — *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol und Propionsäureanhydrid beim Erhitzen auf dem Wasserbad (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **99**, 2041). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 178—179°. — Gibt beim Kochen mit Anilin in Alkohol 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-äthyl-benzimidazol.

[2.3.6-Trinitro-4-isovalerylamino-phenyl]-isovalerianat $C_{16}H_{20}O_9N_4 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.). — *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol und Isovaleriansäureanhydrid bei 1-stdg. Erhitzen oder bei Zimmertemperatur in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (Meldola, Kuntzen, *Soc.* **99**, 2042). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-isobutyl-benzimidazol.

2.3.6-Trinitro-4-benzamino-phenol-methyläther, 2.3.6-Trinitro-4-benzamino-anisol $C_{14}H_{10}O_8N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$ [1]). *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Reverdin, *Helv.* **1**, 206). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 205°.

[1]) In den von Reverdin (*Helv.* **1**, 205 Anm. 3) zitierten Arbeiten wird das 2.3.6-Trinitro-4-amino-anisol noch irrtümlich als 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol beschrieben; vgl. hierzu den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (s. o.).

Trimethyl-[5-nitro-3-azido-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. — 6-Nitro-2-azido-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}O_3N_5$ = $(CH_3)_3N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(N_3)}{CH:C(NO_2)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man reduziert 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit Ammoniumsulfid, diazotiert das Reaktionsprodukt und behandelt es mit Natriumazid (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1477). — Rote Nadeln oder Schuppen (aus Wasser). Wird bei 100° braun und explodiert dann. Die Salze mit Mineralsäuren sind farblos.

[Strukturformel: OH; N_3 · Benzolring · NO_2; $N(CH_3)_3 \cdot OH$]

2.6-Dinitro-3-azido-4-acetamino-phenol $C_8H_6O_6N_6 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(N_3)(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. den Artikel 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol, S. 197. — *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol und Natriumazid in warmem Wasser (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 43). — Ockerfarbige Nadeln oder goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 167° bis 168°. Die Lösung in Alkalien ist orangefarben.

[2.6-Dinitro-3-azido-4-acetamino-phenyl]-acetat $C_{10}H_8O_7N_6 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(N_3)(NO_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-azido-4-acetamino-phenol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (MELDOLA, KUNTZEN, *Soc.* **99**, 43). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°.

Trimethyl-[3.5-diazido-4-oxy-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_9H_{13}O_2N_7$, s. nebenstehende Formel. — 2.6-Diazido-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_9H_{11}ON_7 = (CH_3)_3N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(N_3)}{CH:C(N_3)}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man reduziert 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit Zinn und Salzsäure, diazotiert und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumazid (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 1478). — Braun. Sehr leicht löslich in Wasser. Explodiert oberhalb 100°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $C_9H_{11}ON_7 + HCl$. Nadeln. Gibt leicht Chlorwasserstoff ab. — Pikrat $C_9H_{11}ON_7 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Sehr explosiv.

[Strukturformel: OH; N_3 · Benzolring · N_3; $N(CH_3)_3 \cdot OH$]

Schwefelanalogon des 4-Amino-phenols und seine Derivate.

4-Amino-thiophenol, 4-Amino-phenylmercaptan $C_6H_7NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$ *(S. 533)*. *B.* Durch Reduktion von „Trithioanilin" (S. 199) mit Zinkstaub und Salzsäure (HODGSON, DIX, *Soc.* **105**, 954). Bei der Reduktion von 4-Rhodan-anilin mit Zinkstaub und Salzsäure (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 273). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (S.).

Funktionelle Derivate des 4-Amino-thiophenols.

a) Derivate des 4-Amino-thiophenols, die lediglich durch Veränderung der Sulfhydrylgruppe entstanden sind.

Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid, 4-Amino-thioanisol $C_7H_9NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$ *(S. 533)*. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[4-nitro-phenyl]-sulfid mit Zinkstaub und Salzsäure (ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 620 Anm.) oder mit Zinn und Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 232; vgl. a. AGFA, D. R. P. 239310; *C.* **1911** II, 1393; *Frdl.* **10**, 1150). Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BRAND, WIRSING, *B.* **45**, 1765). — Kp: 272—273°; ist mit Wasserdampf flüchtig (G.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferrichlorid in verd. Alkohol 2-Methylmercapto-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-methylmercapto-anil]-(1) (Z., J., *B.* **44**, 620). Wird durch Perhydrol in Eisessig zu 4.4'-Bis-methylsulfon-azoxybenzol oxydiert (Z., J., *B.* **44**, 625). Gibt in siedender alkoholischer Lösung mit Benzochinon-(1.4) 2.5-Bis-[4-methylmercapto-anilino]-benzochinon-(1.4), mit Naphthochinon-(1.4) 2-[4-Methylmercapto-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) mit Naphthochinon-(1.2) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-methylmercapto-anil]-(4) (S. 202) (Z., J., *B.* **43**, 3445). — $C_7H_9NS + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 215—220° (BR., W.).

Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid, 4-Amino-thiophenetol $C_8H_{11}NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$ *(S. 533)*. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-äthylmercapto-hydrazobenzol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BRAND, WIRSING, *B.* **46**, 824). — Fast farbloses Öl. Kp_{13}: 165°. Färbt sich an der Luft rasch braun. — $C_8H_{11}NS + HCl$. Krystalle. F: 188° (Zers.). Spaltet beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Lösen in Wasser Chlorwasserstoff ab.

4-Amino-diphenylsulfid $C_{12}H_{11}NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_5$ *(S. 533)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-diphenylsulfid mit Zinn und Salzsäure (BOURGEOIS, HUBER, *R.* **31**, 30). — Nadeln. F: 96°. Kp_{20}: 242,5°; Kp_{100}: 282,3°. — Wird bei Belichtung rot.

4'-Nitro-4-amino-diphenylsulfid $C_{12}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *(S. 534)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfid mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 9).

[4-Amino-phenyl]-o-tolyl-sulfid, 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{13}NS$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das o-Toluolsulfonat des 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfids entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit o-Toluolsulfinsäure auf 215° (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 439). — Bräunliche Pyramiden (aus Äther). F: 50°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft rot. Reduziert Dichromat in schwefelsaurer Lösung. — Gibt mit heißer verdünnter Salpetersäure eine tiefgelbe Lösung. — $C_{13}H_{13}NS + HCl$. Nadeln. F: 137°. Fast unlöslich in Äther und Wasser. — Salz der o-Toluolsulfonsäure $C_{13}H_{13}NS + C_7H_8O_3S$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Petroläther.

[4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid, 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid $C_{13}H_{13}NS$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *(S. 534)*. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetanilid und p-Toluolsulfinsäure auf 220° (HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **81**, 325). Beim Erwärmen von p-Toluolsulfinsäure mit überschüssigem p-toluolsulfonsaurem Anilin auf dem Wasserbad (H.). p-Toluolsulfonsaures 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Anilin und p-Toluolsulfinsäure auf 215° (H., LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 427). — Überführung in einen Azofarbstoff: Höchster Farbw., D. R. P. 269799; *C.* **1914** I, 719; *Frdl.* **11**, 380. — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_{13}H_{13}NS + C_7H_8O_3S$. Nadeln. F: 216° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, fast unlöslich in Äther.

[4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfoxyd, 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfoxyd $C_{13}H_{13}ONS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfinsäure mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 269799; *C.* **1914** I, 719; *Frdl.* **11**, 380). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 269799, 270942; *C.* **1914** I, 1131; *Frdl.* **11**, 381.

4-Amino-phenylrhodanid, 4-Rhodan-anilin $C_7H_6N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CN$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Rhodan auf ca. 2 Mol Anilin in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 271). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-1-rhodan-benzol an einer Bleikathode in alkoh. Salzsäure (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3642). Durch elektrolytische Reduktion von 4.4'-Dirhodan-azoxybenzol in alkoh. Salzsäure an einer Kupfer-Kathode (F., B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 57—57,5°; sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser (S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 4-Amino-thiophenol (S.). Das schwefelsaure Salz gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Erhitzen auf dem Wasserbad 4-Rhodan-phenol (S., *A.* **419**, 282). — $C_7H_6N_2S + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure) (F., B.). — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (S., *A.* **419**, 282). — Hydrorhodanid. Schwach rötliches Krystallpulver (S.).

1-[4-Amino-phenylmercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{20}H_{13}O_5NS_2$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 1-[4-Nitro-phenylmercapto]-anthrachinon-sulfonsäure-(5) in Alkohol mit Natriumsulfid (GATTERMANN, *A.* **393**, 186). — $KC_{20}H_{12}O_5NS_2$. Braune Nadeln (aus Wasser).

4.4'-Diamino-diphenyldisulfid, Dithioanilin $C_{12}H_{12}N_2S_2$ = $[H_2N \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$ *(S. 536)*. *B.* Bei der Oxydation von 4-Amino-phenylmercaptan in alkal. Lösung durch Luft (HINSBERG, *B.* **38**, 1132; vgl. a. HODGSON, DIX, *Soc.* **105**, 954; SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 274). — $C_{12}H_{12}N_2S_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 225° (korr.) (Ho., D.).

4.4'-Diamino-diphenyltrisulfid, Trithioanilin $C_{12}H_{12}N_2S_3 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2S_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anilin mit Anilinhydrochlorid und Schwefel oder mit Jod und Schwefel auf 185—190° (HODGSON, DIX, *Soc.* **105**, 954). — Harzige Masse. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 4-Amino-phenylmercaptan. — Überführung in Disazofarbstoffe: H., D. — $C_{12}H_{12}N_2S_3 + 2HCl$. Grünliche Körnchen (aus Alkohol). Verharzt leicht. — $C_{12}H_{12}N_2S_3 + H_2SO_4$. Gelb; wird allmählich grün. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2S_3 + C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol.

b) Derivate des 4-Amino-thiophenols, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Sulfhydrylgruppe) entstanden sind.

4-Dimethylamino-thiophenol, 4-Dimethylamino-phenylmercaptan $C_8H_{11}NS$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SH$ *(S. 537)*. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-rhodan-anilin bei der Reduktion mit

Zinkstaub und Salzsäure (Söderbäck, *A.* **419**, 276). Aus N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4)-chlorid bei der elektrolytischen Reduktion in Essigester + Schwefelsäure an einer Blei-Kathode unter Kühlung (Fichter, Tamm, *B.* **43**, 3038).

2'-Nitro-4-dimethylamino-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und Dimethylanilin in siedendem Äther (Zincke, Farr, *A.* **391**, 83). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 187—188°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Wird durch Alkohol oder Wasser zersetzt.

4'-Nitro-4-dimethylamino-diphenylsulfid $C_{14}H_{14}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und Dimethylanilin in Chloroform (Zincke, *A.* **400**, 23). — Rötlichgelbe Blättchen oder Spieße (aus Eisessig). F: 156—157°. Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Äther. — $C_{14}H_{14}O_2N_2S + HCl$. Blaßgelbe Nadeln.

2-Nitro-4'-dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfid $C_{15}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid und Dimethylanilin in siedendem Benzol (Zincke, *A.* **406**, 124). — Rote Nadeln oder Prismen (aus Chloroform-Benzin). F: 176°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwer in Äther.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[1-chlor-naphthyl-(2)]-sulfid $C_{18}H_{16}NClS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid und 2 Mol Dimethylanilin in Benzol bei kurzem Erwärmen (Zincke, Eismayer, *B.* **51**, 764). — Prismen und Nadeln (aus Benzin). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Benzin. Schwach basisch.

[4-Dimethylamino-phenyl]-triphenylmethyl-sulfid $C_{27}H_{25}NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid mit Triphenylmethyl in Xylol (Lecher, *B.* **48**, 528, 536). — Blättchen (aus Alkohol). F: 146—148°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Xylol und Aceton, leicht in Toluol und Äther, schwer in Ligroin und Eisessig, unlöslich in verd. Salzsäure und Salpetersäure. — Zersetzt sich in siedendem Eisessig unter Gelbfärbung. Beim Kochen mit Naphthalin erhält man Triphenylmethyl neben anderen Produkten. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen Triphenylcarbinol und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{17}O_2NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(1)-schwefelbromid und Dimethylanilin auf dem Wasserbad (Fries, Schürmann, *B.* **52**, 2178). — Rote Nadeln (aus Xylol). F: 285°. Leicht löslich in Xylol, löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Benzin.

N.N-Dimethyl-4-rhodan-anilin $C_9H_{10}N_2S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus Dimethylanilin und Rhodan in Äther (Söderbäck, *A.* **419**, 275). — Krystalle (aus Alkohol). F: 73—74°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 4-Dimethylamino-thiophenol.

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-sulfoniumhydroxyd $C_{24}H_{31}ON_3S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3S\cdot OH$ *(S. 539).*

S. 539, Zeile 12 v. o. statt „$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2S\cdot O\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$“ lies „$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3S\cdot O\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$“.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid, Dithiodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2S_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$ *(S. 539)*. *B.* Durch Einw. von Luft auf 4-Dimethylamino-thiophenol in Ammoniak (Fichter, Tamm, *B.* **43**, 3038) oder in Alkohol (Söderbäck, *A.* **419**, 276). — F: 118° (F., T.). Die feste Substanz, die Schmelze und die Lösungen werden beim Erhitzen kräftiger gelb, beim Erkalten wieder hell (Lecher, *B.* **48**, 526). Lichtabsorption der Lösungen in Benzol, Xylol und Benzoesäureäthylester bei verschiedenen Temperaturen: L., *B.* **48**, 526, 530. — Liefert beim Kochen mit Natrium oder mit Bleiamalgam und Xylol das Natriumsalz bezw. das Bleisalz des 4-Dimethylamino-thiophenols (L.). Gibt beim Kochen mit Triphenylmethyl und Xylol [4-Dimethylamino-phenyl]-triphenylmethyl-sulfid (L.). Gibt beim Behandeln mit Phenol und konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{22}H_{24}ON_2S_2$ (s. u.) und 4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) (S. 201); bei Einw. von Phenetol und konz. Schwefelsäure erhält man 4-Äthoxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) neben anderen Produkten (Prescott, Smiles, *Soc.* **99**, 646, 647). Beim Erwärmen mit 1 Mol m-Oxybenzoesäure und konz. Schwefelsäure auf 60—70° entstehen 2 isomere 2-Oxy-x-[4-dimethylamino-phenylmercapto]-7-dimethylamino-thioxanthone (Syst. No. 2644) (Marsden, Smiles, *Soc.* **99**, 1357). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{16}H_{20}N_2S_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Tiefbraune Nadeln. F: 97,5° (Sudborough, *Soc.* **109**, 1348).

Verbindung $C_{22}H_{24}ON_2S_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]\cdot S\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(OH)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* Aus Dithiodimethylanilin, Phenol und konz. Schwefelsäure (Prescott, Smiles, *Soc.* **99**, 647). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 125°. Löslich

in Chloroform und Benzol; leicht löslich in verd. Säuren. — Wird durch Reduktionsmittel nicht verändert. — Natriumsalz. Plätten. Wird durch Wasser zersetzt.

4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{15}O_4NS_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot OH$. *B.* Aus Dithiodimethylanilin, Phenol und konz. Schwefelsäure (PRESCOTT, SMILES, *Soc.* **99**, 647). — $NaC_{14}H_{14}O_4NS_2$. Nädelchen (aus Wasser). Unlöslich in Chloroform.

4-Äthoxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{19}O_4NS_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ oder $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Dithiodimethylanilin, Phenetol und konz. Schwefelsäure (PRESCOTT, SMILES, *Soc.* **99**, 646). — $NH_4C_{16}H_{18}O_4NS_2 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Unlöslich in heißem Chloroform. — Gibt mit heißer konzentrierter Schwefelsäure oder mit Bichromat in verd. Schwefelsäure eine tiefblaue Färbung. — Natriumsalz. Nadeln.

4-[2.4-Dinitro-anilino]-thioanisol, 2'.4'-Dinitro-4-methylmercapto-diphenylamin $C_{13}H_{11}O_4N_3S = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol mit 4-Amino-thioanisol und Kaliumacetat in Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3446). — Dunkelorangerote Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 141°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Gibt mit Brom ein Additionsprodukt. Beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol entsteht 4'-Nitro-4-methylmercapto-2'-amino-diphenylamin.

4.4'-Dirhodan-diphenylamin $C_{14}H_9N_3S_2 = HN(C_6H_4\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus Diphenylamin und Rhodan in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 276). — Hellgrünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

4.4'-Dirhodan-triphenylamin $C_{20}H_{13}N_3S_2 = C_6H_5\cdot N(C_6H_4\cdot S\cdot CN)_2$. *B.* Aus Triphenylamin und Rhodan in Äther (SÖDERBÄCK, *A.* **419**, 278). — Nadeln (aus Methanol). F: 115—116°.

[4-Benzalamino-phenyl]-o-tolyl-sulfid, N-Benzal-4-o-tolylmercapto-anilin $C_{20}H_{17}NS = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfid und Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 441). — $C_{20}H_{17}NS + HCl$. F: 195°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

[4-Benzalamino-phenyl]-p-tolyl-sulfid, N-Benzal-4-p-tolylmercapto-anilin $C_{20}H_{17}NS = C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 540)*. *B.* Aus salzsaurem 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid und Benzaldehyd in Alkohol (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 431). — $C_{20}H_{17}NS + HCl$. Gelbe Nädelchen (aus alkoh. Salzsäure). F: 164°. Unlöslich in Äther. Färbt sich rasch grün.

Isophthalaldehyd-bis-[4-p-tolylmercapto-anil] $C_{34}H_{28}N_2S_2 = C_6H_4(CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid und Isophthalaldehyd in siedendem Alkohol (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 430). — Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. F: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester.

[4-Salicylalamino-phenyl]-p-tolyl-sulfid, Salicylaldehyd-[4-p-tolylmercapto-anil] $C_{20}H_{17}ONS = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 541)*. *B.* Aus salzsaurem 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid und Salicylaldehyd in Alkohol (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 431). — F: 114°. — $C_{20}H_{17}ONS + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure + Äther). F: 175°. Spaltet bei längerem Kochen mit Alkohol quantitativ Chlorwasserstoff ab.

[4-(4-Brom-2-oxy-benzalamino)-phenyl]-p-tolyl-sulfid, 4-Brom-salicylaldehyd-[4-p-tolylmercapto-anil] $C_{20}H_{16}ONBrS = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid mit 4-Brom-salicylaldehyd in Alkohol (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 429). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

4-[4-Methylmercapto-benzalamino]-thioanisol, N-[4-Methylmercapto-benzal]-4-methylmercapto-anilin $C_{15}H_{15}NS_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methylmercapto-benzaldehyd mit 4-Amino-thioanisol (GATTERMANN, *A.* **393**, 226). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 145°.

4-[4-Äthylmercapto-benzalamino]-thiophenetol, N-[4-Äthylmercapto-benzal]-4-äthylmercapto-anilin $C_{17}H_{19}NS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Äthylmercapto-benzaldehyd mit 4-Amino-thiophenetol (GATTERMANN, *A.* **393**, 227). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 114—115°.

2-Methylmercapto-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-methylmercapto-anil]-(1) $C_{14}H_{14}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid durch Oxydation mit Ferrichlorid in verd. Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 620). — Rotbraune Flocken. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür-Lösung 2.4'-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin. Gibt bei der Verseifung mit verd. Salzsäure Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid. Bei Einw. von p-Toluidin erhält man 2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4)-[4-methylmercapto-anil]-(1)-p-tolylimid-(4). — Löst sich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit schwach grünlicher Farbe unter Zersetzung. — $C_{14}H_{14}N_2S_2+HCl$. Schwarzviolette Blättchen (aus Methanol + Äther). Leicht löslich in Alkohol mit blauer Farbe, schwer löslich in Wasser mit dunkelvioletter Farbe, unlöslich in Äther.

$HN:C_6H_3(S\cdot CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$

[4-Vanillalamino-phenyl]-p-tolyl-sulfid, Vanillin-[4-p-tolyl-mercapto-anil] $C_{21}H_{19}O_2NS = HO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 4'-Amino-4-methyl-diphenylsulfid mit Vanillin in Alkohol (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 432). — $C_{21}H_{19}O_2NS + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 195°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-methylmercapto-anil]-(4) bezw. 4-[4-Methylmercapto-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{13}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Naphthochinon-(1.2) mit Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid in Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3446). — Braunrote Blättchen und Nadeln (aus alkoh. Alkali mit Eisessig gefällt). F: 242—243°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter, in verd. Alkali mit braunroter Farbe. — Bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 100° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4). Bei längerem Erhitzen mit Eisessig auf 120—130° erhält man eine geringe Menge 2-[4-Methylmercapto-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874). Verhalten gegen konz. Alkali: Z., J.

[Formeln: O, ·OH, $N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ bezw. O, :O, $N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$]

Methyl-[4-acetamino-phenyl]-sulfid, 4-Acetamino-thioanisol $C_9H_{11}ONS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$ *(S. 542)*. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid mit Acetanhydrid (AGFA, D. R. P. 239310; *C.* **1911** II, 1393; *Frdl.* **10**, 1150). — Nadeln (aus Wasser). F: 130,5° (GATTERMANN, *A.* **393**, 232). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton (AGFA). — Beim Behandeln mit Chlor entsteht Trichlormethyl-[2(oder 3)-chlor-4-acetamino-phenyl]-sulfid (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3444 Anm. 3).

Äthyl-[4-acetamino-phenyl]-sulfid, 4-Acetamino-thiophenetol $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$ *(S. 542)*. *B.* Aus salzsaurem Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid beim Schütteln mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Wasser oder beim Kochen von Äthyl-[4-amino-phenyl]-sulfid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BRAND, WIRSING, *B.* **46**, 825). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 116° (BR., W.), 116—117° (GATTERMANN, *A.* **393**, 233).

α.β-Bis-[4-acetamino-phenylmercapto]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH:CH\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α.β-Bis-[4-nitro-phenylmercapto]-äthylen durch Reduktion und nachfolgende Acetylierung (FROMM, BENZINGER, SCHÄFER, *A.* **394**, 334). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 194°.

4-Rhodan-acetanilid $C_9H_8ON_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CN$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Rhodan-anilin (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3643). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Wasser, Benzol und Toluol. — Beim Behandeln mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung entsteht 4-Acetamino-thiophenol.

4.4'-Bis-acetamino-diphenylsulfid, Thioacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2S$ *(S. 543)*. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen des bei 218° schmelzenden 4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfids im Einschlußrohr auf 240—260° (HINSBERG, *B.* **43**, 1875).

4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid vom Schmelzpunkt ca. 215°, Dithioacetanilid vom Schmelzpunkt ca. 215° $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$ *(S. 544)*. *B.* Beim Behandeln von 4-Rhodan-acetanilid mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung und nachfolgenden Oxydieren mit Ferrichlorid (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3643). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218° (F., B.). — Geht beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 180° teilweise in die 4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfide vom Schmelzpunkt 182° und 122° über; bei 240—260° erhält man Thioacetanilid (s. o.) neben anderen Produkten (HINSBERG, *B.* **43**, 1875).

4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid vom Schmelzpunkt 182°, Dithioacetanilid vom Schmelzpunkt 182° $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$ *(S. 544)*. *B.*

Beim Erhitzen von Dithioacetanilid vom Schmelzpunkt 215° im Einschlußrohr auf 180° (HINSBERG, *B.* **43**, 1875).

4.4'-Bis-acetamino-diphenyldisulfid vom Schmelzpunkt 120—122°, Dithioacetanilid vom Schmelzpunkt 120—122° $C_{16}H_{16}O_2N_2S_2$ = $[CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$ *(S. 544)*. *B.* Beim Erhitzen von Dithioacetanilid vom Schmelzpunkt 215° im Einschlußrohr auf 180° (HINSBERG, *B.* **43**, 1875).

Methyl-[4-benzamino-phenyl]-sulfid, 4-Benzamino-thioanisol $C_{14}H_{13}ONS$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Benzoylieren von Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid (GATTERMANN, *A.* **393**, 232). — Blätter (aus Alkohol). F: 177—178°.

4.4'-Bis-benzamino-diphenyltrisulfid, N.N'-Dibenzoyl-trithioanilin $C_{26}H_{20}O_2N_2S_3$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4]_2S_3$. *B.* Aus Trithioanilin und Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (HODGSON, DIX, *Soc.* **105**, 956). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192—193° (unkorr.).

N-Phenyl-N'-[4-o-tolylmercapto-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_2S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Amino-2-methyl-diphenylsulfid und Phenylisocyanat in Äther auf dem Wasserbad (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 442). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Unlöslich in Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol.

4'-Nitro-4-methylmercapto-2'-amino-diphenylamin $C_{13}H_{13}O_2N_3S$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2'.4'-Dinitro-4-methylmercapto-diphenylamin mit Natriumsulfid und Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3447). — Dunkelbraunrote Nadeln oder Blättchen mit violettem Metallglanz (aus Alkohol). F: 128°. Löslich in Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblaugrüner Farbe, in Salpetersäure (D: 1,4) mit bräunlicher Farbe.

Substitutionsprodukte des 4-Amino-thiophenols.

3'-Chlor-4'-amino-4-methyl-diphenylsulfid, 2-Chlor-4-p-tolylmercapto-anilin $C_{13}H_{12}NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit salzsaurem o-Chloranilin (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 436). — $C_{13}H_{12}NClS + HCl$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

$S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot Cl$; NH_2

N-Phenyl-N'-[2-chlor-4-p-tolylmercapto-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}ON_2ClS$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-4-p-tolylmercapto-anilin mit Phenylisocyanat (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther, Äther, Benzol und Wasser.

N-Phenyl-N'-[2-chlor-4-p-tolylmercapto-phenyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{17}N_2ClS_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-4-p-tolylmercapto-anilin und Phenylsenföl in Äther (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] **88**, 437). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Wasser.

Trichlormethyl-[2(oder 3)-chlor-4-acetamino-phenyl]-sulfid $C_9H_7ONCl_4S$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot S\cdot CCl_3$. *B.* Beim Chlorieren von Methyl-[4-acetamino-phenyl]-sulfid (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3444 Anm. 3). — Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 136°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin N.N'.N''-Triphenyl-guanidin und 2(oder 3)-Chlor-4-mercapto-acetanilid, das sich leicht zu Bis-[2(oder 3)-chlor-4-acetamino-phenyl]-disulfid oxydiert.

Bis-[2(oder 3)-chlor-4-acetamino-phenyl]-disulfid $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2S_2$ = $[CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot S-]_2$. *B.* Man erhitzt Trichlormethyl-[2(oder 3)-chlor-4-acetamino-phenyl]-sulfid mit Anilin und oxydiert das entstandene 2(oder 3)-Chlor-4-mercapto-acetanilid (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3445 Anm.). — Farbloses Pulver (aus Alkohol). F: 181°.

Diaminoderivate des Phenols.

2.3-Diamino-phenol.

2.3-Diamino-1-oxy-benzol, 2.3-Diamino-phenol $C_6H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.3-Dinitro-phenol mit Natriumhypophosphit bei Gegenwart von schwammigem Kupfer in wäßrig-alkoholischer Lösung (MAILHE, MURAT, *Bl.* [4] **7**, 956). — Braune Blättchen. Leicht oxydierbar. Gibt ein krystallisiertes Hydrochlorid.

OH ; $\cdot NH_2$; $\cdot NH_2$

5-Nitro-2.3-diamino-phenol-methyläther, 5-Nitro-2.3-diamino-anisol $C_7H_9O_3N_3$ = $(H_2N)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dinitro-2-amino-anisol durch Schwefelammonium (BORSCHE, *B.* **50**, 1348). — Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 131° bis 132°.

2.4-Diamino-phenol.

2.4-Diamino-1-oxy-benzol, 2.4-Diamino-phenol $C_6H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 549*). *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Reduktion von 2.4-Dinitro-phenol mit Eisen und 30%iger Salzsäure (POMERANZ, D. R. P. 269542; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 149). — Einw. von Königswasser: DATTA, CHATTERJEE, *Am. Soc.* **38**, 1818. — Über Verwendung des Dihydrochlorids (Amidol) als photographischer Entwickler vgl. ABRIBAT, *Bl.* [4] **25**, 569; vgl. a. J. M. EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie 6. Aufl. Bd. III, Teil 2 [Halle 1930], S. 140.

(Formel: Benzolring mit OH, $\cdot NH_2$, NH_2)

2.4-Diamino-phenol-methyläther, 2.4-Diamino-anisol $C_7H_{10}ON_2$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-anisol mit Zinn und Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **50**, 562) oder mit Eisen und Essigsäure (BASF, D. R. P. 258653; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 392). — Nadeln (aus Äther). F: 67—68° (BASF). Färbt sich an der Luft dunkel (BASF). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BASF; zum Färben von Fellen: AGFA, D. R. P. 226790; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 950.

5-Amino-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4) $C_{21}H_{21}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Diamino-anisol-hydrochlorid und 4′-Nitroso-4-acetamino-diphenylamin (S. 30) in alkoholisch-essigsaurer Lösung bei 60° (KEHRMANN, *B.* **50**, 562). — $C_{21}H_{21}O_2N_5 + HCl$. Violettblaues Krystallpulver.

(Formel: $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_2(O\cdot CH_3)(NH_2):NH$)

2.4-Diamino-phenol-äthyläther, 2.4-Diamino-phenetol $C_8H_{12}ON_2$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-phenetol mit Eisen und Essigsäure (BASF, D. R. P. 258653; *C.* **1913** I, 1556; *Frdl.* **11**, 392). — Nadeln (aus Äther). F: 67—68°. Färbt sich an der Luft dunkel. — Verwendung zur Herstellung eines Azofarbstoffs: BASF; zum Färben von Fellen: AGFA, D. R. P. 226790; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 950.

Glycerin-α.α′-bis-[2.4-diamino-phenyläther] $C_{15}H_{20}O_3N_4$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von Glycerin-α.α′-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] mit Zinn und Salzsäure (BRENANS, *Bl.* [4] **13**, 530). — $C_{15}H_{20}O_3N_4 + 4HCl$. Gelbliche Prismen (aus Methanol). Schmilzt unterhalb 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aceton. Die wäßr. Lösung färbt sich an der Luft dunkel.

3-[2.4-Diamino-phenoxy]-benzoesäure, 2′.4′-Diamino-diphenyläther-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 3-Oxy-benzoesäure in Gegenwart von Natronlauge oder anderen Basen und nachfolgende Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 229966; *C.* **1911** I, 362; *Frdl.* **10**, 856). — Krystalle. F: 225°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Essigsäure. Löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalien. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

4-[2.4-Diamino-phenoxy]-benzoesäure, 2′.4′-Diamino-diphenyläther-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_3N_2$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 229966; *C.* **1911** I, 362; *Frdl.* **10**, 856). — Krystalle. F: 190°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Essigsäure. Löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalien. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

2 (oder 4)-Amino-4 (oder 2)-methylamino-phenol-methyläther, 2 (oder 4)-Amino-4 (oder 2)-methylamino-anisol $C_8H_{12}ON_2$ = $(CH_3\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf 2.4-Diamino-anisol in Wasser bei 40—50° (AGFA, D. R. P. 230630; *C.* **1911** I, 520; *Frdl.* **10**, 951). — Öl. Kp_{15}: 180°. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren. — Verwendung zum Färben von Fellen: AGFA.

4-Amino-2-dimethylamino-phenol-methyläther, 4-Amino-2-dimethylamino-anisol $C_9H_{14}ON_2$ = $[(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-dimethylamino-anisol mit Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 234307; *C.* **1911** I, 1617; *Frdl.* **10**, 951). — Helles Öl. Färbt sich an der Luft dunkel. Läßt sich unter vermindertem Druck destillieren. — Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen: AGFA.

2-Amino-4-dimethylamino-phenol-methyläther, 2-Amino-4-dimethylamino-anisol $C_9H_{14}ON_2$ = $[(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-dimethylamino-anisol mit Eisen und Salzsäure (AGFA, D. R. P. 234307; *C.* **1911** I, 1617; *Frdl.*

10, 951). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 58—60°. — Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen: AGFA.

4-Amino-2-anilino-phenol, 2-Oxy-5-amino-diphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Bei der Elektrolyse von 3-Nitro-diphenylamin in konz. Schwefelsäure (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* **40**, 1090). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Löslich in starken Alkalien und Säuren. — Oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung. Das Dihydrochlorid liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in 50%iger Essigsäure bei 0° oder mit wenig Brom 2-Anilino-benzochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874). Mit überschüssigem Brom erhält man eine gelbe Verbindung. — $C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

2-Amino-4-acetamino-phenol $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot OH$ *(S. 551)*. Bei kurzem Erwärmen mit der äquivalenten Menge „dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium" (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) in Alkohol entsteht 5.7-Dinitro-3-acetamino-phenoxazin (Syst. No. 4344) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 300).

2.4-Bis-acetamino-phenol $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot OH$ *(S. 551)*. Liefert bei der Oxydation mit Dichromat bei Gegenwart von Salzsäure 6-Chlor-2-acetamino-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 357).

2.4-Bis-acetamino-phenol-methyläther, 2.4-Bis-acetamino-anisol $C_{11}H_{14}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure und nachfolgenden Abspaltung der Acetylgruppen erhält man x-Nitro-2.4-diamino-anisol (AGFA, D. R. P. 255858; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* **11**, 739).

2.4-Bis-benzamino-phenol $C_{20}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von [2.4-Bis-benzamino-phenyl]-benzoat mit alkoh. Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 931). — Graue Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 253—254°.

[2.4-Bis-benzamino-phenyl]-benzoat, O.N.N'-Tribenzoyl-[2.4-diamino-phenol] $C_{27}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Diamino-phenol und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 931). — Mikroskopische Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 240—242°. — Bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Natronlauge erhält man 2.4-Bis-benzamino-phenol und wenig (nicht näher beschriebenes) [2-Amino-4-benzamino-phenyl]-benzoat(?).

2-Oxy-5-amino-phenylurethan $C_9H_{12}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-phenol durch Einw. von Chlorameisensäureester und nachfolgende Reduktion (BART, D. R. P. 268172; *C.* **1914** I, 308; *Frdl.* **11**, 1032). — F: 130°.

4-Amino-2-[p-toluolsulfonyl-methyl-amino]-phenol $C_{14}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf p-Toluolsulfonsäure-[N-methyl-3-hydroxylamino-anilid] (Syst. No. 1939) (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1228). — Gelblicher Niederschlag (aus Benzol). F: 163—164°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

6-Nitro-2-amino-4-acetamino-phenol $C_8H_9O_4N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_2(NO_2) \cdot OH$ *(S. 552)*. Liefert beim Erhitzen mit „dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium" (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) in Alkohol 1.5.7-Trinitro-3-acetamino-phenoxazin (Syst. No. 4344) (MISSLIN, BAU, *Helv.* **2**, 308).

Trimethyl-[5-nitro-4-oxy-3-benzamino-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_5N_3$ (Formel I). — **6-Nitro-2-benzamino-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4)** $C_{16}H_{17}O_4N_3$ (Formel II) bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-



trimethylimid-(4) (S. 191) mit verd. Ammoniak und Ammoniumsulfid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **103**, 179). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei ca. 265° dunkel und zersetzt sich bei 282° bis 283°.

x-Nitro-2.4-diamino-phenol-methyläther, x-Nitro-2.4-diamino-anisol $C_7H_9O_3N_3 = (H_2N)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Nitrierung von 2.4-Bis-acetamino-anisol mit Salpeter-schwefelsäure und nachfolgenden Abspaltung der Acetylgruppen (AGFA, D. R. P. 255858; *C.* **1913** I, 574; *Frdl.* **11**, 739). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 162°. — Verwendung zum Färben von Pelzen, Federn und dergl.: AGFA.

3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol $C_7H_8O_5N_4 = (H_2N)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 552)*. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 4-Brom-3.5-dinitro-veratrol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* **111**, 943). Beim Erwärmen von 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (MELDOLA, REVERDIN, *J. pr.* [2] **88**, 793; *Bl.* [4] **13**, 987; R., M., *Soc.* **103**, 1490). — Rotviolette Krystalle (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 250° (M., R.), 255° (H., K., R.). Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure (M., R.). — Gibt bei der Diazotierung und nachfolgenden Behandlung mit Alkohol 3.5-Dinitro-anisol (M., R.).

3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenetol $C_8H_{10}O_5N_4 = (H_2N)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 553)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol in Aceton (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *J. pr.* [2] **88**, 326; *Bl.* [4] **13**, 678; vgl. a. RE., *C.* **1912** II, 2071). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 250° (RE., F.). Rote Platten (aus Nitrobenzol). F: 257° (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 934 Anm.). Fast unlöslich in Aceton (RE., F.).

3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenol-[β-oxy-äthyläther], [β-Oxy-äthyl]-[3.5-dinitro-2.4-diamino-phenyl]-äther $C_8H_{10}O_6N_4 = (H_2N)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4.5-Trinitro-brenzcatechinäthylenäther (Syst. No. 2672) mit wäßr. Ammoniak in Pyridin auf dem Wasserbad (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 936). — Tiefrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 240°. Ziemlich schwer löslich in heißem Xylol, sehr wenig in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Kalilauge 3.5-Dinitro-2.4-dioxy-1-[β-oxy-äthoxy]-benzol.

3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenol-[β-benzoyloxy-äthyläther] $C_{15}H_{14}O_7N_4 = (H_2N)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-diamino-phenol-[β-oxy-äthyläther] und Benzoylchlorid in Pyridin (G. M. ROBINSON, R. ROBINSON, *Soc.* **111**, 937). — Wird in zwei Modifikationen erhalten: Rote Platten (aus Xylol) und orangegelbe Nadeln (aus Essigester). Beide Formen schmelzen bei 180—181°. Die rote Form ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, die orangegelbe ist schwer löslich in Essigester. — Die rote Form geht beim Erhitzen bis nahe an den Schmelzpunkt in die orangegelbe Form über.

3.5-Dinitro-4-amino-2-methylamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-2-methylamino-anisol $C_8H_{10}O_5N_4 = (CH_3\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol und 33%iger Methylaminlösung in Alkohol auf dem Wasserbad (REVERDIN, *B.* **43**, 1852; *C. r.* **150**, 1433; R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 794; *Bl.* [4] **13**, 988; M., R., *Soc.* **103**, 1490). — Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 199—200° (R.). Löslich in Eisessig und Benzol, schwer löslich in Äther (R.). Durch Diazotieren und Kochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol erhält man 3.5-Dinitro-2-methylamino-anisol (R., M.; M., R.).

3.5-Dinitro-4-amino-2-methylamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-2-methylamino-phenetol $C_9H_{12}O_5N_4 = (CH_3\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol und Methylaminlösung in heißem Alkohol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *J. pr.* [2] **88**, 325; *Bl.* [4] **13**, 678; vgl. a. R., *C.* **1912** II, 2071). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167° (R., F.), 169—170° (R.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton, löslich in heißem Alkohol.

3.5-Dinitro-2.4-bis-methylamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2.4-bis-methylamino-anisol $C_9H_{12}O_5N_4 = (CH_3\cdot NH)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-3.5-dinitro-veratrol mit wäßrig-methylalkoholischer Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° oder besser aus 3.4.5-Trinitro-veratrol und siedender wäßrig-alkoholischer Methylamin-Lösung (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* **111**, 944). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°.

3.5-Dinitro-4-amino-2-dimethylamino-phenol-äthyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-2-dimethylamino-phenetol $C_{10}H_{14}O_5N_4 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol und Dimethylamin in heißem Alkohol (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *J. pr.* [2] **88**, 326; *Bl.* [4] **13**, 678). — F: 119—120°. Leicht löslich in Alkohol.

3.5-Dinitro-4-amino-2-anilino-anisol, 4.6-Dinitro-2-methoxy-5-amino-diphenylamin $C_{13}H_{12}O_5N_4 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 785; *Bl.* [4] **13**, 981; M., R., *Soc.* **103**, 1485; M., HOLLELY, *Soc.* **105**, 977. — *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol und Anilin auf dem Wasserbad (REVERDIN,

B. **43**, 1851; *C. r.* **150**, 1433). — Braune Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und Benzol.

3.5-Dinitro-4-amino-2-anilino-phenetol, 4.6-Dinitro-2-äthoxy-5-amino-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_5N_4 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol und Anilin auf dem Wasserbad (Reverdin, Fürstenberg, *J. pr.* [2] **88**, 325; *Bl.* [4] **13**, 677; R., *C.* **1912** II, 2071). — Braune Blättchen (aus Eisessig). F: 151—152°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton.

3.5-Dinitro-4-amino-2-p-toluidino-anisol, 4′.6′-Dinitro-2′-methoxy-5′-amino-4-methyl-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_5N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88**, 785; *Bl.* [4] **13**, 981; M., R., *Soc.* **103**, 1485; M., Hollely, *Soc.* **105**, 977. — *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol und p-Toluidin auf dem Wasserbad (Reverdin, *B.* **43**, 1851; *C. r.* **150**, 1433). — Braune Krystalle mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und Benzol.

3.5-Dinitro-4-amino-2-[3-methoxy-anilino]-anisol, 4.6-Dinitro-2.3′-dimethoxy-5-amino-diphenylamin $C_{14}H_{14}O_6N_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH)(H_2N)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol und m-Anisidin auf dem Wasserbad (Reverdin, de Luc, *B.* **47**, 1540). — Schwarze Krystalle mit grünem Oberflächenglanz (aus Alkohol). F: 144°.

3.5-Dinitro-2-dimethylamino-4-acetamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-dimethylamino-4-acetamino-anisol $C_{11}H_{14}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol und Dimethylamin in siedendem Alkohol (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 987). — Gelbe Nadeln. F: 204—205°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

3.5-Dinitro-2-anilino-4-acetamino-phenol, 4.6-Dinitro-2-oxy-5-acetamino-diphenylamin $C_{14}H_{12}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(C_6H_5\cdot NH)C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-phenol und Anilin bei gewöhnlicher Temperatur (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 989). — Orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 214—216° (Zers.). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

3.5-Dinitro-2-anilino-4-acetamino-anisol, 4.6-Dinitro-2-methoxy-5-acetamino-diphenylamin $C_{15}H_{14}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(C_6H_5\cdot NH)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol und Anilin in siedendem Alkohol (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 982). — Wird in 2 Formen erhalten: Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig) und rote Prismen (aus verd. Alkohol). Beide Formen schmelzen bei 224—225°. Durch Umkrystallisieren der gelben Form aus Alkohol erhält man ein Gemisch der beiden Formen. Die rote Form geht bei raschem Umkrystallisieren aus Eisessig oder beim Erhitzen auf ca. 200° in die gelbe Form über. — Die gelbe Form löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe; aus der Lösung erhält man durch Fällung mit Essigsäure die rote Form.

3.5-Dinitro-2-p-toluidino-4-acetamino-anisol, 4′.6′-Dinitro-2′-methoxy-5′-acetamino-4-methyl-diphenylamin $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol und p-Toluidin bei 100° (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 986). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 210—211°. Löst sich in Alkalien mit tieforangegelber Farbe.

3.5-Dinitro-2-benzylamino-4-acetamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2-benzylamino-4-acetamino-anisol $C_{16}H_{16}O_6N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH)C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-acetamino-anisol und Benzylamin in siedendem Alkohol (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 985). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 198° bis 200°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

3.5-Dinitro-2.4-bis-acetamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2.4-bis-acetamino-anisol $C_{11}H_{12}O_7N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-diamino-anisol und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88**, 794; *Bl.* [4] **13**, 988; M., R., *Soc.* **103**, 1490). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 260°. Schwer löslich in Alkohol und Nitrobenzol.

3.5-Dinitro-4-acetamino-2-acetylanilino-anisol, N-Acetyl-4.6-dinitro-2-methoxy-5-acetamino-diphenylamin $C_{17}H_{16}O_7N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2-methoxy-5-acetamino-diphenylamin und Acetanhydrid in Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 984). — Blaßgelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240°.

3.5-Dinitro-4-acetamino-2-[acetyl-p-toluidino]-anisol, N-Acetyl-4′.6′-dinitro-2′-methoxy-5′-acetamino-4-methyl-diphenylamin $C_{18}H_{18}O_7N_4 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)]C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Meldola, Hollely, *Soc.* **105**, 986). — Prismen (aus Alkohol). F: 154—155°.

3.5-Dinitro-4-acetamino-2-nitrosoanilino-anisol, N-Nitroso-4.6-dinitro-2-methoxy-5-acetamino-diphenylamin $C_{15}H_{13}O_7N_5 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)[C_6H_5\cdot N(NO)]$

$C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4.6-Dinitro-2-methoxy-5-acetamino-diphenylamin in Eisessig (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **105**, 984). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Beginnt bei ca. 140° sich zu zersetzen und schmilzt bei 158—166°.

2.5-Diamino-phenol.

2.5-Diamino-1-oxy-benzol, 2.5-Diamino-phenol $C_6H_8ON_2$, Formel I *(S. 553)*. *B.* Beim Kochen von 7-Nitro-benzoxdiazin-(1.2.4)-carbonsäure-(3)-äthylester (Formel II) (Syst. No. 4588) mit Zinnchlorür in Alkohol (SEMPER, LICHTENSTADT, *A.* **400**, 327).

I. (OH; $H_2N \cdot$; $\cdot NH_2$ am Benzolring) II. $O_2N \cdot$ (Benzolring)$<{}^{NH \diagdown C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}_{O — N}$

5-Amino-2-acetamino-phenol-methyläther, 5-Amino-2-acetamino-anisol $C_9H_{12}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-acetamino-anisol (Höchster Farbw., D. R. P. 294159; *C.* **1916** II, 707; *Frdl.* **13**, 824). — F: 72°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, schwer in Äther.

4-Chlor-5-amino-2-acetamino-phenol-methyläther, 4-Chlor-5-amino-2-acetamino-anisol $C_9H_{11}O_2N_2Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 555)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 253286; *C.* **1912** II, 1854; *Frdl.* **11**, 424.

Oxalsäure-mono-[5-chlor-2-methoxy-4-amino-anilid], 5-Chlor-2-methoxy-4-amino-oxanilsäure $C_9H_9O_4N_2Cl = (HO_2C \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243122, 290436; *C.* **1912** I, 622; **1916** I, 536; *Frdl.* **10**, 892; **12**, 347.

2'.5'-Diamino-4-methyl-diphenylsulfon $C_{13}H_{14}O_2N_2S = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Phenylendiamin und p-toluolsulfinsaurem Natrium bei Gegenwart von Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (GEIGY A. G., D. R. P. 282214; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 144). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Monohydrochlorid ist krystallinisch.

2-Amino-5-dimethylamino-thiophenol, 2-Amino-5-dimethylamino-phenylmercaptan $C_8H_{12}N_2S = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot SH$ *(S. 556)*. *B.* Durch Reduktion von 6.6'-Dinitroso-3.3'-bis-dimethylamino-diphenyldisulfid mit Schwefelwasserstoff in heißer ammoniakalischer Lösung (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 786). — Rotes Öl. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit Chloranil und Natriumacetat in Eisessig einen blauen Küpenfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 270885; *C.* **1914** I, 1042; *Frdl.* **11**, 259). — $C_8H_{12}N_2S + 2HCl$. Nadeln. F: 235° (Zers.). Gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung ein Doppelsalz (Z., M.). Mit Eisenchlorid entsteht ein tiefrotes Oxydations-Produkt, das mit Quecksilberchlorid ein dunkelviolettes Doppelsalz gibt (Z., M.). Kaliumferricyanid bewirkt eine dunkelgrüne Fällung, deren Färbung sich auf Zusatz von Alkali vertieft (Z., M.).

4'-Chlor-2-amino-5-dimethylamino-diphenylsulfon $C_{14}H_{15}O_2N_2ClS = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von Natriumdichromat auf ein Gemisch von p-Amino-dimethylanilin und 4-Chlor-benzolsulfinsäure in wäßr. Salzsäure bei ca. 3° (GEIGY A. G., D. R. P. 282214; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 144). — Grüngelbe Prismen. F: 164°.

2'-Amino-5'-dimethylamino-4-methyl-diphenylsulfon $C_{15}H_{18}O_2N_2S = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumdichromat auf ein Gemisch von p-Amino-dimethylanilin und p-toluolsulfinsaurem Natrium in wäßr. Salzsäure bei ca. 3° (GEIGY A. G., D. R. P. 282214; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 144). — Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 173°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Hydrochlorid. Krystallinisch.

2'-Amino-5'-diäthylamino-4-methyl-diphenylsulfon $C_{17}H_{22}O_2N_2S = [(C_2H_5)_2N] \cdot (H_2N)C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Amino-diäthylanilin und p-toluolsulfinsaurem Natrium bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Salzsäure (GEIGY A. G., D. R. P. 282214; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 144). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 161°.

2.4'-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin $C_{14}H_{16}N_2S_2 = (CH_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Methylmercapto-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-methylmercapto-anil]-(1) (S. 202) mit Zinnchlorür-Lösung (ZINCKE, JÖRG, *B.* **44**, 623). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Benzin. — $C_{14}H_{16}N_2S_2 + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3'.5'-Dichlor-4'-oxy-2 (oder 3)-mercapto-4-dimethylamino-diphenylamin, 2 (oder 3)-Dimethylamino-5 (oder 6)-[3.5-dichlor-4-oxy-anilino]-thiophenol

$C_{14}H_{14}ON_2Cl_2S = [C_6H_2Cl_2(OH)\cdot NH][(CH_3)_2N]C_6H_2\cdot SH$. *B.* Durch Oxydation eines Gemisches von (nicht näher beschriebener) N.N-Dimethyl-phenylendiamin-(1.4)-thiosulfonsäure-(2 oder 3) mit 2.6-Dichlor-phenol und Reduktion des Reaktions-Produktes mit Natriumsulfid (BASF, D. R. P. 247648; *C.* **1912** II, 169; *Frdl.* **10**, 310). — Verwendung zur Herstellung blauer Schwefelfarbstoffe: BASF.

Hydroxymethylat des 2.4′-Bis-methylmercapto-4-dimethylamino-diphenylamins $C_{17}H_{24}ON_2S_2 = CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.4′-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin und Methyljodid in Methanol bei 100° (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 624). — Jodid $C_{17}H_{23}N_2S_2\cdot I$. Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser). F: 186—190° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser.

Phenanthrenchinon-mono-[3-methylmercapto-4-(4-methylmercapto-anilino)-anil] $C_{28}H_{22}ON_2S_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C{:}N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)(NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3) \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4′-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin und Phenanthrenchinon in heißem Eisessig (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 624). — Dunkelkarmoisinrotes krystallinisches Pulver. F: 281°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in heißem Eisessig mit blauer Farbe. — Gibt ein blaues krystallinisches Hydrochlorid, das durch Wasser sofort hydrolytisch gespalten wird.

2.4′-Bis-methylmercapto-4-acetamino-diphenylamin $C_{16}H_{18}ON_2S_2 = (CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4′-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin und Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 624). — Schuppen (aus verd. Essigsäure). F: 155°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol und Alkohol.

2.4′-Bis-methansulfonyl-4-acetamino-diphenylamin $C_{16}H_{18}O_5N_2S_2 = (CH_3\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2.4′-Bis-methylmercapto-4-acetamino-diphenylamin mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 624). — Gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). Färbt sich bei 264—265° dunkel und schmilzt gegen 273—275° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Nitrobenzol.

N.N′-Bis-[3-methylmercapto-4-(4-methylmercapto-anilino)-phenyl]-thioharnstoff $C_{29}H_{30}N_4S_5 = [CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(S\cdot CH_3)\cdot NH]_2CS$. *B.* Durch Erhitzen von 2.4′-Bis-methylmercapto-4-amino-diphenylamin mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol im Rohr auf 100° (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 625). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 160°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Benzol und Äther.

2.6-Diamino-phenol.

2.6-Diamino-1-oxy-benzol, 2.6-Diamino-phenol $C_6H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 563)*. Verwendung zum Färben von Pelzen, Federn usw.: Höchster Farbw., D. R. P. 256794; *C.* **1913** I, 972; *Frdl.* **11**, 742.

OH

$H_2N\cdot\bigcirc\cdot NH_2$

4-Chlor-2.6-diamino-phenol $C_6H_7ON_2Cl = (H_2N)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2.6-dinitro-phenol (Höchster Farbw., D. R. P. 256794; *C.* **1913** I, 972; *Frdl.* **11**, 742). — Nadeln (aus Wasser). F: 88—90° (H. F.). — Beim Erwärmen mit 2.4.6-Trinitroanisol in alkoh. Kalilauge entsteht 3-Chlor-5.7-dinitro-1-amino-phenoxazin (Syst. No. 4344) (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 302). — Gibt mit Eisenchlorid eine olivgrüne Färbung (H. F.). — Verwendung zum Färben von Pelzen, Federn usw.: H. F.

4-Nitro-2.6-diamino-phenol $C_6H_7O_3N_3 = (H_2N)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$ *(S. 563)*. Bei kurzem Erwärmen mit der äquivalenten Menge „dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium" (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) entsteht 3.5.7-Trinitro-1-amino-phenoxazin (Syst. No. 4344) (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 305).

4-Nitro-2-amino-6-acetamino-phenol $C_8H_9O_4N_3 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(NO_2)\cdot OH$ *(S. 563)*. Bei kurzem Erwärmen mit der äquivalenten Menge „dinitrodimethoxychinolnitrosaurem Kalium" (vgl. Ergw. Bd. VI, S. 140) entsteht 3.5.7-Trinitro-1-acetamino-phenoxazin (Syst. No. 4344) (Misslin, Bau, *Helv.* **2**, 306).

3.5-Dinitro-2.6-diamino-phenol-methyläther, 3.5-Dinitro-2.6-diamino-anisol $C_7H_8O_5N_4 = (H_2N)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch halbstündiges Kochen von 3.4.6-Trinitroveratrol mit wäßrig-methylalkoholischem Ammoniak (Pollecoff, Robinson, *Soc.* **113**, 655). Aus 4.6-Dinitro-pyrogallol-trimethyläther bei dreitägigem Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (P., R., *Soc.* **113**, 656). — Granatrote Nadeln (aus Essigester). F: 237°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3.4-Diamino-phenol.

3.4-Diamino-1-oxy-benzol, 3.4-Diamino-phenol $C_6H_8ON_2$ (Formel I) *(S. 564)*. Gibt bei Einw. von Natriumhydroselenit oder von selenіger Säure in wäßr. Lösung die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4510) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* 1913 II, 192; *Frdl.* 11, 1126).

I. OH, ·NH_2, NH_2 II. HO· N, Se, N

3-Amino-4-anilino-phenol, 4-Oxy-2-amino-diphenylamin $C_{12}H_{12}ON_2 = (C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Oxy-benzochinon-(1.2)-anil-(1)-diphenylhydrazon-(2) (Syst. No. 2079) mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (WIELAND, WECKER, *B.* 43, 3271). — Blätter (aus Xylol). F: 170—171° (Zers.). Leicht löslich in Methanol und Eisessig, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. Löslich in Säuren und Alkalien. — Oxydiert sich in saurer oder alkalischer Lösung an der Luft zu blauen Farbstoffen.

3-Amino-4-carbäthoxyamino-phenol, 4-Oxy-2-amino-phenylurethan $C_9H_{12}O_3N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-4-oxy-phenylurethan (BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — F: 147° bis 148°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

3-Acetamino-4-carbäthoxyamino-phenol, 4-Oxy-2-acetamino-phenylurethan $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-2-amino-phenylurethan und Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 208—209°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Löslich in Alkalien.

4-Acetamino-3-carbäthoxyamino-phenetol, 3-Äthoxy-6-acetamino-phenylurethan $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von (nicht näher beschriebenem) 3-Amino-4-acetamino-phenetol mit Chlorameisensäureäthylester in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Nadeln (aus Wasser). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Unlöslich in verd. Säuren. — Schmeckt schwach bitter.

3-Acetamino-4-carbäthoxyamino-phenetol, 4-Äthoxy-2-acetamino-phenylurethan $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)(CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-2-amino-phenylurethan und Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. Unlöslich in Säuren.

3-Amino-4-lactylamino-phenetol, Aminolactophenin $C_{11}H_{16}O_3N_2 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](H_2N)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-lactylamino-phenetol mit Eisen und Essigsäure (MARON, BLOCH, *B.* 47, 720; BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Krystalle. F: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Benzol. Leicht löslich in Säuren. — Wird durch Alkalien und Säuren verseift.

3-Acetamino-4-lactylamino-phenetol, Acetamino-lactophenin $C_{13}H_{18}O_4N_2 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](CH_3\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminolactophenin und Essigsäureanhydrid in Benzol (MARON, BLOCH, *B.* 47, 722; BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 139°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

3-Chloracetamino-4-lactylamino-phenetol, Chloracetamino-lactophenin $C_{13}H_{17}O_4N_2Cl = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](CH_2Cl\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminolactophenin und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Benzol (MARON, BLOCH, *B.* 47, 722). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser.

3-Carbäthoxyamino-4-lactylamino-phenetol, 3-Äthoxy-6-lactylamino-phenylurethan $C_{14}H_{20}O_5N_2 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminolactophenin und Chlorameisensäureäthylester in Benzol (MARON, BLOCH, *B.* 47, 721; BAYER & Co., D. R. P. 286460; *C.* 1915 II, 730; *Frdl.* 12, 685). — Nädelchen. F: 108—109°. 1 Tl. löst sich in ca. 200 Tln. Wasser von 15° und in ca. 40 Tln. siedendem Wasser. Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser.

[3-Äthoxy-6-lactylamino-phenyl]-harnstoff $C_{12}H_{17}O_4N_3 = [CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](H_2N\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Aminolactophenin-hydrochlorid durch Einw. von wäßr. Kaliumcyanat-Lösung (MARON, BLOCH, *B.* 47, 720). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser).

F: 174—175°. Schmilzt wasserfrei bei 157—158°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Aceton. — Liefert beim Erhitzen auf 160° 5-Äthoxy-benzimidazolon (Syst. No. 3635).

4-Lactylamino-3-glycylamino-phenetol $C_{13}H_{19}O_4N_3$ = $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH](H_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH)C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Chloracetamino-lactophenin (S. 210) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (MARON, BLOCH, *B.* 47, 722). — Schmilzt beim Eintragen in ein auf 168° vorgewärmtes Bad sofort, bei langsamem Erhitzen zwischen 170° und 200°, je nach der Dauer des Erhitzens. Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol. Löslich in Essigsäure und starken Mineralsäuren. — Gibt bei längerem Erhitzen auf 168° die Verbindung $C_{13}H_{16}O_4N_2$ bezw. deren Dimeres $C_{26}H_{32}O_8N_4$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{16}O_4N_2$ = [Strukturformel: $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3$ mit Ring $\langle NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3)\rangle$] oder $C_{26}H_{32}O_8N_4$ = [Strukturformel: zwei Ringe $O\cdot C_2H_5$, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot HN$-$C_6H_3\cdot N<^{CO\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}>N\cdot C_6H_3$-$NH\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$]

B. Beim Erhitzen von 4-Lactylamino-3-glycylamino-phenetol auf 168° (MARON, BLOCH, *B.* 47, 723). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°.

3.5-Diamino-phenol.

3.5-Diamino-phenol-methyläther, 3.5-Diamino-anisol $C_7H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 567*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_7H_{10}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrotbraune Nadeln. F: 130° (SUDBOROUGH, *Soc.* 109, 1346).

[Strukturformel: $O\cdot CH_3$; $H_2N\cdot C_6H_3\cdot NH_2$]

Triaminoderivate des Phenols.

Benzochinon-(1.4)-[4-acetamino-anil]-(1)-[4.6-diamino-3-methoxy-anil]-(4) $C_{21}H_{21}O_2N_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Vgl. 5-Amino-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4), S. 204.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2.5-dianilino-anil] $C_{24}H_{19}O_2N_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil, S. 157.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2.5-di-o-toluidino-anil] $C_{26}H_{23}O_2N_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid, S. 157.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2.5-di-p-toluidino-anil] $C_{26}H_{23}O_2N_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 157.

2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-2.5-di-p-toluidino-anil]-(1) $C_{27}H_{25}O_2N_3$ = $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-2-methyl-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 222.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2.5-di-vic.-m-xylidino-anil] $C_{28}H_{27}O_2N_3$ = $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil], S. 157.

Benzochinon-(1.4)-acetylimid-(1)-[4-(3-methoxy-4.6-diamino-anilino)-anil]-(4) $C_{21}H_{21}O_2N_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. Vgl. 5-Amino-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4), S. 204.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2.5-bis-(4-acetamino-anilino)-anil] $C_{28}H_{25}O_4N_5$ = $O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil], S. 157.

2.4.6-Triamino-1-oxy-benzol, 2.4.6-Triamino-phenol $C_6H_9ON_3$ = $(H_2N)_3C_6H_2\cdot OH$ (*S. 569*). *B.* Durch Reduktion von pikrinsaurem Natrium mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, HARTMANN, *B.* 43, 244). Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure mit Zinn und Salzsäure (LÉGER, *C. r.* 151, 1130; *Bl.* [4] 9, 95). — Physiologische Wirkung: MEISSNER, *Bio. Z.* 93, 161.

Trimethyl-[4-oxy-3.5-bis-benzamino-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{25}O_4N_3 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Man reduziert 2.6-Dinitro-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) (S. 191) mit Zinnchlorür und Salzsäure, benzoyliert das Reaktions-Produkt und verseift das Benzoylderivat teilweise mit siedender alkoholischer Natronlauge (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* 101, 929). — Amorph. — Liefert bei der Einw. von heißer verdünnter Salpetersäure 2.6-Bis-benzamino-benzochinon-(1.4). — $C_{23}H_{24}O_3N_3\cdot Cl + H_2O$. Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). F: 159°. — Pikrat $C_{23}H_{24}O_3N_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Monoaminoderivate des 2-Oxy-toluols.

3-Amino-2-oxy-toluol.

3-Amino-2-oxy-toluol, 6-Amino-o-kresol C_7H_9ON, s. nebenstehende Formel *(S. 572).* Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 216904; *C.* 1910 I, 311; *Frdl.* 9, 334.

(CH_3, $\cdot OH$, $\cdot NH_2$)

3-Amino-2-methoxy-toluol, 6-Amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 572).* Liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 3-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* 49, 1490).

3-Acetamino-2-methoxy-toluol, 6-Acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-2-methoxy-toluol und Acetanhydrid (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* 107, 830 Anm.). — Nadeln (aus Wasser). F: 100—101°. — Beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 6-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol (Hauptprodukt), 5-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol und geringe Mengen 4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol.

5-Chlor-3-amino-2-oxy-toluol, 4-Chlor-6-amino-o-kresol $C_7H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Salpetersäure-dichlor-methylchinitrol aus 4.6-Dichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 174) bei der Einw. von Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* 417, 223). — Nadeln (aus Benzin). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger löslich in Benzin. — Färbt sich an der Luft. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5-Chlor-3-amino-2-oxy-toluol in salzsäurehaltigem Eisessig und nachfolgenden Behandeln des entstandenen Ketochlorids mit Zinnchlorür entsteht 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol. — $C_7H_8ONCl + HCl$. Blättchen (aus Salzsäure). Färbt sich an der Luft rötlich.

5-Chlor-3-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[4-chlor-6-amino-o-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Chlor-3-amino-2-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* 417, 224). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

4.5-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluol, 4.5-Dichlor-6-amino-o-kresol $C_7H_7ONCl_2 = H_2N\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-3-nitro-2-oxy-toluol bei der Reduktion mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, *A.* 417, 211). Aus Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 4.5.6-Trichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 175) durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Z.). — Blättchen (aus verd. Methanol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Färbt sich an der Luft rötlich. — Das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine blauviolette Färbung. — Hydrochlorid. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser.

4.5-Dichlor-3-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[4.5-dichlor-6-amino-o-kresol] $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4.5-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluols durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* 417, 212). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°.

4.5-Dichlor-3-diacetylamino-2-acetoxy-toluol, O.N.N-Triacetyl-[4.5-dichlor-6-amino-o-kresol] $C_{13}H_{13}O_4NCl_2 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (ZINCKE, *A.* 417, 212). — Blättchen (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol.

5.6-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluol, 3.4-Dichlor-6-amino-o-kresol $C_7H_7ONCl_2 = H_2N\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Salpetersäure-trichlor-methylchinitrol aus 3.4.6-Trichlor-o-kresol (Ergw. Bd. VI, S. 175) durch Reduktion mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (ZINCKE, *A.* 417, 219). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Benzol und Benzin.

— Färbt sich an der Luft rasch violett. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 5.6-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluol in salzsäurehaltigem Eisessig und nachfolgenden Behandeln des entstandenen Ketochlorids mit Zinnchlorür in Eisessig erhält man 4.5.6-Trichlor-2.3-dioxy-toluol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefblaue Färbung. — $C_7H_7ONCl_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

5.6-Dichlor-3-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[3.4-dichlor-6-amino-o-kresol] $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HCl_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dichlor-3-amino-2-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **417**, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°.

5-Brom-3-amino-2-oxy-toluol, 4-Brom-6-amino-o-kresol $C_7H_8ONBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$ *(S. 573)*. Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension des Hydrochlorids des 5-Brom-3-amino-2-oxy-toluols in Eisessig + konz. Salzsäure erhält man 2.3.4.4-Tetrachlor-3-brom-1-methyl-cyclohexen-(1)-dion-(5.6) (?; Ergw. Bd. VII/VIII, S. 323) (JANNEY, *A.* **398**, 363). Das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (J., *A.* **398**, 362).

5-Brom-3-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[4-brom-6-amino-o-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Brom-3-amino-2-oxy-toluols durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (JANNEY, *A.* **398**, 363). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 203°.

4-Nitro-3-amino-2-methoxy-toluol, 5-Nitro-6-amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol durch Kochen mit Salzsäure (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 831, 834). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Flüchtig mit Wasserdampf.

4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol, 5-Nitro-6-acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 3-Acetamino-2-methoxy-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) unter Eiskühlung, neben 5-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol und 6-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol (Hauptprodukt) (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 830, 834). — Prismen (aus Wasser). F: 170° bis 171°. Leichter löslich in Wasser als die isomeren 5- und 6-Nitro-verbindungen.

5-Nitro-3-amino-2-oxy-toluol, 4-Nitro-6-amino-o-kresol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot OH$ *(S. 574)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216801; *C.* **1910** I, 215; *Frdl.* **9**, 342.

5-Nitro-3-amino-2-methoxy-toluol, 4-Nitro-6-amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol durch Verseifen mit konz. Salzsäure (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 833). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 113°. — Liefert beim Diazotieren und Zersetzen des Diazoniumsalzes 5-Nitro-2-methoxy-toluol. — Das **Hydrochlorid** ist schwer löslich in Wasser.

5-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol, 4-Nitro-6-acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* s. bei 4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol. — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich wasserhaltig bei 127°, schmilzt wasserfrei bei 141—142° (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 833).

6-Nitro-3-amino-2-methoxy-toluol, 3-Nitro-6-amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol durch Kochen mit konz. Salzsäure (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 830). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 103°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und Verkochen der schwefelsauren Diazoniumlösung 6-Nitro-2-methoxy-toluol und wenig 6-Nitro-2-oxy-toluol.

6-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol, 3-Nitro-6-acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* s. bei 4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-toluol. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119—120° (SIMONSEN, NAYAK, *Soc.* **107**, 832).

4-Amino-2-oxy-toluol.

4-Amino-2-methoxy-toluol, 5-Amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 574)*. *B.* Aus 4-Nitro-2-methoxy-toluol durch Kochen mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung (BLANKSMA, *R.* **29**, 407). — F: 58° (B.). Schwer löslich in Wasser (B.). — Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 230592; *C.* **1911** I, 523; *Frdl.* **10**, 881.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot O \cdot CH_3$ (rechts), NH_2 (unten)]

5-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2193). — Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 232° (J., H.). Schwer

löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (J., H.). — Verwendung zur Darstellung eines Beizenfarbstoffs: AGFA, D. R. P. 230592; *C.* 1911 I, 523; *Frdl.* 10, 880.

p-Toluolsulfonsäure-[5-amino-2-methyl-phenylester] $C_{14}H_{15}O_3NS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111—112° (GEIGY A. G., D. R. P. 286091; *C.* 1915 II, 567; *Frdl.* 12, 318). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: GEIGY A. G.

4-Chloracetamino-2-oxy-toluol, 5-Chloracetamino-o-kresol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-2-oxy-toluol durch Einw. von Chloracetylchlorid in essigsaurer Natriumacetat-Lösung unter Eiskühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 459). — Platten (aus Eisessig). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in siedendem Wasser und Chloroform.

4-Acetamino-2-methoxy-toluol, 5-Acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 575)*. Blättchen (aus Benzol). F: 130° (BLANKSMA, *R.* 29, 408). — Gibt bei der Nitrierung 3.5-Dinitro-4-acetamino-2-methoxy-toluol (B., *R.* 29, 411).

3.5.6-Tribrom-4-amino-2-oxy-toluol, 3.4.6-Tribrom-5-amino-o-kresol $C_7H_6ONBr_3 = H_2N\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 3.5.6-Tribrom-4-nitro-2-oxy-toluol mit Eisenpulver und Essigsäure (BLANKSMA, *C.* 1914 I, 972). — F: 234°. Leicht löslich in heißem Benzol, löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther und Petroläther.

3.5-Dinitro-4-amino-2-methoxy-toluol, 4.6-Dinitro-5-amino-o-kresol-methyläther $C_8H_9O_5N_3 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-2-methoxy-toluol durch Einw. von alkoh. Ammoniak bei Zimmertemperatur, neben geringen Mengen 3.5-Dinitro-2.4-diamino-toluol (BLANKSMA, *R.* 29, 410). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

3.5-Dinitro-4-methylamino-2-methoxy-toluol, 4.6-Dinitro-5-methylamino-o-kresol-methyläther $C_9H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 575)*. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-2-methoxy-toluol und 2 Mol Methylamin in Alkohol in der Kälte (BLANKSMA, *R.* 29, 412). — F: 118°. — Gibt bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-2-methoxy-toluol.

3.5-Dinitro-4-acetamino-2-methoxy-toluol, 4.6-Dinitro-5-acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{11}O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methoxy-toluol durch Nitrieren (BLANKSMA, *R.* 29, 411). Aus 3.5-Dinitro-4-amino-2-methoxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und geringen Mengen konz. Schwefelsäure (B., *R.* 29, 410). — Krystalle. F: 220°. Schwer löslich in Alkohol.

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-2-methoxy-toluol, 4.6-Dinitro-5-methylnitramino-o-kresol-methyläther $C_9H_{10}O_7N_4 = CH_3\cdot N(NO_2)\cdot C_6H(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylamino-2-methoxy-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, *R.* 29, 412). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113°.

4-Amino-2-mercapto-toluol, 5-Amino-thio-o-kresol, 5-Amino-2-methyl-phenylmercaptan $C_7H_9NS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SH$ *(S. 575)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Acetamino-2-mercapto-toluol durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Alkohol; man erhält die freie Base durch Erwärmen des Hydrochlorids mit krystallisiertem Natriumsulfid und wasserhaltigem Äther (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1500). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 47°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — $C_7H_9NS+HCl$. Leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_9NS+H_2SO_4$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig.

4-Amino-2-methylmercapto-toluol, 5-Amino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_8H_{11}NS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1502). — Blättchen (aus Ligroin). F: 47°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung 3.3′-Bis-methylsulfon-4.4′-dimethyl-azoxybenzol (Z., R., *B.* 45, 1508). Bei der Einw. von Brom in Chloroform erhält man ein rotes Produkt, das beim Trocknen und Umkrystallisieren aus Eisessig in das Hydrobromid des 5-Brom-4-amino-2-methylmercapto-toluols übergeht (Z., R., *B.* 45, 1505). — $C_8H_{11}NS+HCl$. Nadeln oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}NS+H_2SO_4$. Graue Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd $C_8H_{11}ONS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1506). — Tafeln mit

1 H_2O (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 90—95°, wasserfrei bei 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzin. – Liefert bei der Einw. von gesättigter Bromwasserstoffsäure ein Perbromid, das beim Aufbewahren in der Reaktionsflüssigkeit in das Hydrobromid des 5-Brom-4-amino-2-methylmercapto-toluols übergeht.

Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfon $C_8H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfon durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1507). — Nadeln (aus Wasser). F: 91°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, weniger löslich in Benzol, schwer in kaltem Wasser.

5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S-]_2$. *B.* Aus 5.5'-Bis-acetamino-2.2'-dimethyl-diphenyldisulfid durch Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1501). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — $C_{14}H_{16}N_2S_2 + 2HCl$. Körnige Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol.

4-Dimethylamino-2-methylmercapto-toluol, 5-Dimethylamino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[5-dimethylamino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{15}NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Trimethyl-[3-methylmercapto-4-methyl-phenyl]-ammoniumjodid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1505). — Gelbliches Öl. Kp_{17}: 159°. Flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{15}NS + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Trimethyl-[3-methylmercapto-4-methyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}ONS = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Amino-2-methylmercapto-toluol durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1503). — Hygroskopische Nadeln. — Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbad. Das Jodid liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Dimethylamino-2-methylmercapto-toluol. — Chlorid $C_{11}H_{18}NS \cdot Cl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Chloroform + Benzin). F: 134—137° (Zers.). — Jodid $C_{11}H_{18}NS \cdot I$. Fast farblose Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 200—202° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, ziemlich leicht in Alkohol. — $C_{11}H_{18}NS \cdot I + Cl_2$(?). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 161° (unter Rotfärbung). — $C_{11}H_{18}NS \cdot I + 2Cl_2$(?). Unbeständig. Gelb. F: 168—170° (Zers.). — $C_{11}H_{18}NS \cdot I + Br_2$. Orangefarbene Nadeln (aus methylalkoholischer Bromlösung). F: 132° (Zers.). Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig. Luftbeständig. — $C_{11}H_{18}NS \cdot I + I_2$. Stahlblaue Nadeln. Leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig. — $C_{11}H_{18}NS \cdot I + 2I_2$. Rote Prismen (aus Methanol). Leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig.

4-Acetamino-2-mercapto-toluol, 5-Acetamino-thio-o-kresol, 5-Acetamino-2-methyl-phenylmercaptan $C_9H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SH$ *(S. 576)*. *B.* Aus 4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1500). — F: 95° [1]). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich wenig löslich in Wasser.

4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol, 5-Acetamino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{13}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-mercapto-toluol durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1502). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 125—126°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger löslich in Äther und Benzin, schwer löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in der Kälte Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd, in der Hitze Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfon, mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung 4-Acetamino-2-methylsulfon-benzoesäure und Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfon (Z., R., *B.* 45, 1507). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd und geringe Mengen 5-Nitro-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol. Bei der Einw. von Brom in Eisessig erhält man 5-Brom-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol.

Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd $C_{10}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Oxydation mit etwas mehr als 1 Mol Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung in der Kälte (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1507) oder mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (Z., R., *B.* 45, 1506). — Blätter mit 1 H_2O (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt wasserfrei bei 150—151°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Benzin. — Liefert bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure ein Perbromid, das sich schnell in 5-Brom-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol umwandelt.

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfon $C_{10}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Oxydation mit viel Wasserstoffperoxyd in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad oder mit siedender Permanganat-Lösung (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1508). — Nadeln (aus Wasser). F: 171°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, weniger löslich in Alkohol.

4-Acetamino-2-acetylmercapto-toluol, S.N-Diacetyl-[5-amino-thio-o-kresol] $C_{11}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-2-mercapto-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1501). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger löslich in Benzol.

5-Acetamino-2-methyl-phenylmercaptoessigsäure, S-[5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-mercapto-toluol durch Umsetzung mit chloressigsaurem Natrium (KALLE & Co., D. R. P. 244616; *C.* 1912 I, 963; *Frdl.* 10, 506). — Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Gibt mit Chlorsulfonsäure einen blauen Küpenfarbstoff.

5.5'-Bis-acetamino-2.2'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-mercapto-toluol durch Oxydation mit Eisenchlorid (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1502). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 220—221°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, weniger löslich in Alkohol.

5-Brom-4-amino-2-methylmercapto-toluol, 4-Brom-5-amino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[4-brom-5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_8H_{10}NBrS = H_2N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Brom auf 4-Amino-2-methylmercapto-toluol in Chloroform und Umkrystallisation des getrockneten Reaktionsproduktes aus Eisessig (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1505) oder aus Methyl-[5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd durch Behandeln mit gesättigter Bromwasserstoffsäure und Aufbewahren des Reaktionsgemisches (Z., R., *B.* 45, 1507). — Nadeln (aus Benzin). F: 72° bis 73°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — $C_8H_{10}NBrS + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser.

5-Brom-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol, 4-Brom-5-acetamino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[4-brom-5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{12}ONBrS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Einw. von Brom in Eisessig (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1505). Durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Methyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfoxyd und Aufbewahren des Reaktionsproduktes (Z., R., *B.* 45, 1507). — Nadeln (aus Benzin). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

5-Nitro-4-amino-2-methylmercapto-toluol, 4-Nitro-5-amino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[4-nitro-5-amino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_8H_{10}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Alkohol (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1506). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol.

5-Nitro-4-acetamino-2-methylmercapto-toluol, 4-Nitro-5-acetamino-thio-o-kresol-methyläther, Methyl-[4-nitro-5-acetamino-2-methyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1506). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

5-Amino-2-oxy-toluol.

5-Amino-2-oxy-toluol, 4-Amino-o-kresol C_7H_9ON, s. nebenstehende Formel (*S. 576*).

CH_3 / $\cdot OH$ / $H_2N\cdot$ (Benzolring)

6-[4-Oxy-anilino]-3-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{25}H_{21}O_2N_3 = HO\cdot C_6H(CH_3)(:N\cdot C_6H_5)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man oxydiert ein Gemisch von 5-Amino-2-oxy-toluol und Phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge in der Kälte, fällt mit Essigsäure und behandelt die alkoh. Lösung des Reaktionsproduktes mit Anilin (HELLER, *A.* 392, 43). — Braunschwarze Blättchen (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in Benzol und Aceton mit roter Farbe, mäßig löslich in Äther, weniger in kaltem Alkohol und heißem Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

5-Amino-2-methoxy-toluol, 4-Amino-o-kresol-methyläther $C_8H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Tolylhydroxylamin durch Einw. von methylalkoholischer

Schwefelsäure (BAMBERGER, *A.* **390**, 175; vgl. B., *B.* **40**, 1903). Durch Kochen von 5-Acetamino-2-methoxy-toluol mit Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1453). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 59—59,5° (B.; H., J.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H., J.). — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine tiefe blauviolette Färbung (H., J.).

Von ROBINSON (*Soc.* **109**, 1085) wurde als 5-Amino-2-methoxy-toluol ein bei 92—93° schmelzendes Präparat beschrieben.

4(?)-Amino-o.o-ditolyläther, 4(?)-Amino-2.2'-dimethyl-diphenyläther $C_{14}H_{15}ON = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4(?)-Nitro-o.o-ditolyläther durch Reduktion mit Eisenpulver und Salzsäure (MAILHE, *C. r.* **156**, 241; *Bl.* [4] **13**, 170). — F: 98—100°.

4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2199). Aus 4-Acetamino-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Verseifen mit Salzsäure (J., H.). — Nadeln mit 1 H_2O. Sintert bei ca. 230°, ist bei 285° nicht geschmolzen. Schwer löslich. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine tiefviolette Färbung.

4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2199). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59,5—60° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Das Hydrochlorid gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine purpurrote Färbung. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 195—200° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2200). — Bräunliche Prismen (aus Ligroin + Benzol). F: 43—44,5° (korr.). — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. Nadeln und Platten (aus Alkohol + Äther). F: ca. 185—193° (Zers.).

4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäureamid $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-phenoxyessigsäuremethylester durch Einw. von Ammoniak-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5—156° (korr.). Löslich in Methanol und Aceton, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung, die über Purpurrot nach Violett umschlägt.

p-Toluolsulfonsäure-[4-amino-2-methyl-phenylester] $C_{14}H_{15}O_3NS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 109—110° (GEIGY A. G., D. R. P. 286091; *C.* **1915** II, 567; *Frdl.* **12**, 318). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig in Ligroin. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: GEIGY A. G.

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-3-methyl-anil] $C_{13}H_{12}ON_2 = HN:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ s. S. 21.

5-Acetamino-2-oxy-toluol, 4-Acetamino-o-kresol $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ *(S. 577)*. *B.* Zur Bildung aus 5-Amino-2-oxy-toluol vgl. HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1453. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig bei 35—40° 3-Brom-5-acetamino-2-oxy-toluol (J., H., *Am. Soc.* **39**, 2209).

5-Acetamino-2-methoxy-toluol, 4-Acetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-toluol durch Einw. von Dimethylsulfat in Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1453). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 103—103,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer löslich in kaltem Benzol und Wasser.

Von ROBINSON (*Soc.* **109**, 1085) wurde als 5-Acetamino-2-methoxy-toluol ein bei 158° schmelzendes Präparat beschrieben.

5-Chloracetamino-2-methoxy-toluol, 4-Chloracetamino-o-kresol-methyläther $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-2-methoxy-toluol durch Einw. von Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1454). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90—92°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

4-Acetamino-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-toluol durch Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2198). — Krystalle (aus Eisessig). F: 202—204,5°. Sehr wenig löslich in der Kälte.

4-Oxy-4′-amino-3-methyl-diphenylamin $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ *(S. 577)*. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-3-methyl-anil] (S. 21) durch Behandeln mit $Na_2S_2O_4$-Lösung (HELLER, *A.* **392**, 46). — Nadeln (aus Benzol). F: 167°.

3-Chlor-5-amino-2-oxy-toluol, 6-Chlor-4-amino-o-kresol $C_7H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-toluchinon-oxim-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **48**, 2023; **49**, 1212). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 138°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — Bräunt sich an der Luft. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 6-Chlor-toluchinon.

4-Chlor-5-amino-2-oxy-toluol, 5-Chlor-4-amino-o-kresol $C_7H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Chlor-3-nitro-toluol in konz. Schwefelsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 440, 445). — F: 197—199° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in verd. Salzsäure 5-Chlor-toluchinon, mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° 5-Chlor-toluchinon-chlorimid-(4).

3.6-Dichlor-5-amino-2-oxy-toluol, 3.6-Dichlor-4-amino-o-kresol $C_7H_7ONCl_2 = H_2N \cdot C_6HCl_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-toluchinon-oxim-(4) in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* **48**, 2034). — Nadeln (aus Benzol). F: 128°.

3.6-Dichlor-5-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[3.6-dichlor-4-amino-o-kresol] $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HCl_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 129° (KEHRMANN, *B.* **48**, 2034). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Brom-5-amino-2-oxy-toluol, 6-Brom-4-amino-o-kresol $C_7H_8ONBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-5-nitro-2-oxy-toluol (JANNEY, *A.* **398**, 365; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2210) oder aus 6-Brom-toluchinon-oxim-(4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **48**, 2025). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 142° (K.), 146° (Rotfärbung) (JAN.), 146—148° (J., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol (JAN.). — Liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 6-Brom-toluchinon (JAN.). — $C_7H_8ONBr + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Färbt sich bei 230° dunkel, zersetzt sich bei 265—270° (J., H.). Leicht löslich in Wasser (JAN., K.). Gibt mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung (J., H.).

6-Brom-4-amino-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_{10}O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Brom-4-acetamino-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Kochen mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2211). — Plättchen. F: 223° (Zers.). Sehr wenig löslich außer in siedendem Alkohol. Gibt mit siedender wäßriger Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung.

6-Brom-4-amino-2-methyl-phenoxyessigsäuremethylester $C_{10}H_{12}O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 6-Brom-4-amino-2-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von Methanol und Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2211). — Nadeln (aus Toluol + Ligroin). F: 59° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Das Hydrochlorid gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rosa Färbung. — $C_{10}H_{12}O_3NBr + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 245—250° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Ziemlich wenig löslich in Wasser.

3-Brom-5-acetamino-2-oxy-toluol, 6-Brom-4-acetamino-o-kresol $C_9H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem 3-Brom-5-amino-2-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und wäßr. Natriumacetat-Lösung in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2210; vgl. JANNEY, *A.* **398**, 366). Das Hydrobromid entsteht aus 5-Acetamino-2-oxy-toluol durch Einw. von Brom in Eisessig bei 35—40° (J., H., *Am. Soc.* **39**, 2209). — Nadeln (aus Essigsäure), Prismen (aus Benzol). F: 152° (JAN.), 155—156° (korr.) (J., H.). — $C_9H_{10}O_2NBr + HBr$. Cremefarbene Krystalle (aus Eisessig + Bromwasserstoffsäure). F: 194—196° (Zers.) (J., H.).

3-Brom-5-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[6-brom-4-amino-o-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-5-amino-2-oxy-toluol durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (JANNEY, *A.* **398**, 366; KEHRMANN, *B.* **48**, 2025). — Blättchen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Benzol). F: 167° (J.), 165° (K.).

6-Brom-4-acetamino-2-methyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{12}O_4NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-5-acetamino-2-oxy-toluol durch Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2210). — Cremefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 216—216,5° (korr.). Leichter löslich in Alkohol und Aceton als in den übrigen Lösungsmitteln.

2-Oxy-benzylamin (1¹-Amino-2-oxy-toluol).

2-Oxy-benzylamin, o-Oxy-benzylamin $C_7H_9ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 579)*. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus dem Hydrochlorid des 2-Methoxy-benzylamins durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (GABRIEL, *A.* **409**, 323). — Physiologische Wirkung: HAROLD, NIERENSTEIN, ROAF, *C.* **1911** I, 580. — $C_7H_9ON + HI$. F: 184°.

2-Methoxy-benzylamin $C_8H_{11}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 580)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Methoxy-benzaldoxim vgl. GABRIEL, *A.* **409**, 322.

[2-Oxy-benzyl]-β-phenäthyl-amin $C_{15}H_{17}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylal-β-phenäthylamin durch Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 385). — $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Prismen. F: 130°.

Bis-[2-methoxy-benzyl]-amin, 2.2'-Dimethoxy-dibenzylamin $C_{16}H_{19}O_2N = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Bis-[2-methoxy-benzal]-hydrazin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 411). — Hellgelbes Öl. Kp_{30}: 200°. — $2C_{16}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlicher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Bis-[2-äthoxy-benzyl]-amin, 2.2'-Diäthoxy-dibenzylamin $C_{18}H_{23}O_2N = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Aus Bis-[2-äthoxy-benzal]-hydrazin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 410). — Hellgelbes, eigentümlich riechendes Öl. Kp_{30}: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_{18}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlicher Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

N-[2-Oxy-benzyl]-acetamid $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 582)*. *B.* Aus dem Hydrojodid des 2-Oxy-benzylamins durch Einw. von Acetanhydrid und Kaliumdicarbonat in Wasser unter Eiskühlung (GABRIEL, *A.* **409**, 323). Aus N-[2-Amino-benzyl]-acetamid *(Hptw. Bd. XIII, S. 169)* durch Erwärmen mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure auf 50° (G.). Aus N-[2-Acetoxy-benzyl]-acetamid durch Kochen mit Salzsäure (G.). — Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff bei 140° oder beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder Phosphorpentachlorid 2-Methyl-5.6-benzo-1.3-oxazin.

N-[2-Acetoxy-benzyl]-acetamid, O.N-Diacetyl-[2-oxy-benzylamin] $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrojodid des 2-Oxy-benzylamins durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (GABRIEL, *A.* **409**, 323). — Nadeln (aus Essigester). F: 107°. Schwer löslich in Ligroin.

N-[2-Oxy-benzyl]-benzamid $C_{14}H_{13}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 583)*. *B.* Aus β-[2-Benzoyloxy-benzal]-α-benzoyl-phenylhydrazin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1019). — F: 140—141°. — Gibt mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung eine grünviolette Färbung.

N-[2-Benzoyloxy-benzyl]-benzamid, O.N-Dibenzoyl-[2-oxy-benzylamin] $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[2-Oxy-benzyl]-benzamid durch Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (LOCKEMANN, LUCIUS, *B.* **46**, 1020). — Nadeln. F: 141—142°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Petroläther.

N-[5-Nitro-2-methoxy-benzyl]-chloracetamid $C_{10}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[5-Nitro-2-oxy-benzyl]-chloracetamid *(Hptw. Bd. XIII, S. 588)* durch Einw. von Dimethylsulfat und Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 691). — Gelbliche Prismen (aus Chloroform). F: 120,5—121,5° (korr.).

N-[5-Nitro-2-acetoxy-benzyl]-chloracetamid $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus N-[5-Nitro-2-oxy-benzyl]-chloracetamid durch Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 690). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97,5—98° (korr.). Leicht löslich in Äther und Chloroform.

Diamino- und Triaminoderivate des 2-Oxy-toluols.

3-Chlor-4.5-diamino-2-oxy-toluol, 6-Chlor-4.5-diamino-o-kresol $C_7H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4.5-dinitro-2-oxy-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 248). — Nadeln, die rasch braunviolett werden. — Liefert in alkal. Lösung bei der Oxydation mit Luft 6-Chlor-5-amino-toluchinon-imid-(4). Bei der Oxydation mit Eisenchlorid-Lösung entsteht 6-Chlor-5-amino-toluchinon. Gibt bei der Einw. von Chlor in Eisessig + konz. Salzsäure 1.3.3.6.6-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.4.5). — $C_7H_9ON_2Cl + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich leicht rötlich.

CH_3 / $\cdot OH$ / $H_2N\cdot$ / $\cdot Cl$ / NH_2

3-Chlor-4.5-bis-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N.N'-Triacetyl-[6-chlor-4.5-diamino-o-kresol] $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6HCl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4.5-diamino-2-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 248). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

3-Chlor-5.6-diamino-2-oxy-toluol, 6-Chlor-3.4-diamino-o-kresol $C_7H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-5.6-dinitro-2-oxy-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 242). — Nadeln. — Färbt sich an der Luft rasch bräunlich. Liefert bei der Einw. von Chlor in Eisessig + konz. Salzsäure 1.4.4.5.5-Pentachlor-1-methyl-cyclohexantrion-(2.3.6). — Das Dihydrochlorid liefert mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung einen schwarzvioletten Niederschlag. — $C_7H_9ON_2Cl + 2HCl$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft rötlich.

[Formel: CH_3; H_2N, OH; H_2N, Cl]

3-Chlor-5.6-bis-acetamino-2-acetoxy-toluol, O.N.N'-Triacetyl-[6-chlor-3.4-diamino-o-kresol] $C_{13}H_{15}O_4N_2Cl = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6HCl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-5.6-diamino-2-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 243). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Benzochinon-(1.4)-mono-[2.5-dianilino-4-oxy-3-methyl-anil] $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 6-[4-Oxy-anilino]-3-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-dianil S. 216.

[Formel: CH_3; $C_6H_5\cdot HN$, OH; $O:C_6H_4:N$, $NH\cdot C_6H_5$]

2. *Aminoderivate des 3-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Monoaminoderivate des 3-Oxy-toluols.

2-Amino-3-oxy-toluol.

2.2'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verschmilzt 4-Methyl-benzthiazol (Syst. No. 4195) mit Kaliumhydroxyd und einigen Tropfen Wasser, trennt von überschüssigem Kaliumhydroxyd und behandelt die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasserstoffperoxyd (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 224). — Gelbgrüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°.

[Formel: CH_3, NH_2, S—S, H_2N, CH_3]

4-Amino-3-oxy-toluol.

6-Chlor-4-amino-3-oxy-toluol, 4-Chlor-6-amino-m-kresol C_7H_8ONCl, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-4-nitro-3-oxy-toluol durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung (v. WALTHER, ZIPPER, *J. pr.* [2] **91**, 414). — Blättchen (aus Wasser). F: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand sehr leicht.

[Formel: CH_3; Cl; OH; NH_2]

6-Brom-4-amino-3-oxy-toluol, 4-Brom-6-amino-m-kresol $C_7H_8ONBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 6-Brom-4-nitro-3-oxy-toluol durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in wäßr. Lösung (v. WALTHER, DEMMELMEYER, *J. pr.* [2] **92**, 124) oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* **36**, 1504). — Blättchen (aus Wasser); F: 116° (v. W., D.). Krystalle (aus Benzol); F: 145° (R., L.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (R., L.; v. W., D.); leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und siedendem Wasser (v. W., D.), weniger löslich in Ligroin (R., L.). — Oxydiert sich sehr leicht in feuchtem Zustand (v. W., D.). — $C_7H_8ONBr + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure) (R., L.).

2-Chlor-6-brom-4-amino-3-oxy-toluol, 2-Chlor-4-brom-6-amino-m-kresol $C_7H_7ONClBr = H_2N\cdot C_6HClBr(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-6-brom-4-nitro-3-oxy-toluol in Alkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* **36**, 1508). — Schuppen (aus Benzol). F: 145—146°. — Gibt beim Diazotieren ein Diazooxyd (Syst. No. 2199), das bei der Einw. von Kupferchlorür-Lösung 2.4-Dichlor-6-brom-3-oxy-toluol liefert. — $C_7H_7ONClBr + HCl$. Krystalle.

2-Chlor-6-brom-4-acetamino-3-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[2-chlor-4-brom-6-amino-m-kresol] $C_{11}H_{11}O_3NClBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HClBr(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-6-brom-4-amino-3-oxy-toluol durch Einw. von Acetanhydrid (RAIFORD, LEAVELL, *Am. Soc.* **36**, 1508). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

2.6-Dibrom-4-amino-3-oxy-toluol, 2.4-Dibrom-6-amino-m-kresol $C_7H_7ONBr_2$ = $H_2N\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-3-oxy-toluol [1]) in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 431). — Bräunliche Schuppen (aus Chloroform + Ligroin). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — $C_7H_7ONBr_2$ + HCl. Schwer löslich in Chloroform.

2.6-Dibrom-4-acetamino-3-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[2.4-dibrom-6-amino-m-kresol] $C_{11}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-amino-3-oxy-toluol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (RAIFORD, *Am.* **46**, 434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Löslich in Chloroform und Ligroin.

2.6-Dibrom-4-benzamino-3-benzoyloxy-toluol, O.N-Dibenzoyl-[2.4-dibrom-6-amino-m-kresol] $C_{21}H_{15}O_3NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-amino-3-oxy-toluol durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (RAIFORD, *Am.* **46**, 432). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, weniger löslich in Ligroin.

3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenylcarbamidsäureäthylester, 3.5-Dibrom-2-oxy-4-methyl-phenylurethan $C_{10}H_{11}O_3NBr_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-[2.4-dibrom-6-nitro-3-methyl-phenylester] in Eisessig durch Reduktion mit Zinn oder Zink und konz. Salzsäure und nachfolgendes Aufbewahren der mit Wasser verdünnten Reaktionsflüssigkeit (RAIFORD, *Am.* **46**, 436). Aus 2.6-Dibrom-4-amino-3-oxy-toluol durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester in alkal. Lösung (R., *Am.* **46**, 433). — Bräunliche Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol.

[6-Amino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 6-Amino-3.4′-dimethyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{15}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [6-Äthylamino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon durch Einw. von Chlorwasserstoff bei 275° (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 306). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169°.

CH_3; $\cdot SO_2\cdot$; $\cdot CH_3$; NH_2

6.6′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenylsulfid, Thio-p-toluidin $C_{14}H_{16}N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 591)*.

S. 591, Zeile 28 v. u. hinter „Diazoverbindung" schalte ein „mit Alkohol und Kupferpulver".

CH_3 CH_3; $\cdot S\cdot$; NH_2 NH_2

[3-Nitro-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon, 3′-Nitro-6-methylamino-3-methyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[methyl-p-toluidid] durch Einw. von Schwefelsäuremonohydrat in der Kälte oder von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2793). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148,5°. — Liefert beim Erwärmen mit methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung 3.3′-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-azoxybenzol (Syst. No. 2212).

[6-Methylamino-3-methyl-phenyl]-o-diphenylyl-sulfon (?) $C_{20}H_{19}O_2NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Aus Diphenyl-disulfonsäure-(2.2′)-bis-[methyl-p-toluidid] durch Erwärmen mit 66%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2791, 2795). — Krystalle (aus Benzin). F: 215,5°.

2.2′-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-diphenyl $C_{28}H_{28}O_4N_2S_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2′-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-benzidin durch Diazotieren mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und nachfolgendes Erwärmen mit Kupfersulfat in verd. Alkohol (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2794). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig oder Benzin). F: 154°.

[3-Amino-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon, 3′-Amino-6-methylamino-3-methyl-diphenylsulfon $C_{14}H_{16}O_2N_2S = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus [3-Nitro-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2793). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

[3-Acetamino-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon, 6-Methylamino-3′-acetamino-3-methyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_3N_2S = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [3-Amino-phenyl]-[6-methylamino-3-methyl-phenyl]-sulfon und Essigsäureanhydrid in Eisessig auf dem Wasserbad (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2793). — Prismen (aus Alkohol). F: 170°.

---

[1]) Vgl. *Hptw. S. 595 Anm. 2.*

6.6'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{20}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verschmilzt 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (Syst. No. 4278) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser, trennt von überschüssigem Kaliumhydroxyd und behandelt die wäßr. Lösung des Reaktionsproduktes mit Wasserstoffperoxyd (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 231; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362). — Gelbe Nadeln. F: 86°.

CH₃ CH₃ / ⟨⟩·S·S·⟨⟩ / NH·CH₃ NH·CH₃

[6-Äthylamino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 6-Äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{19}O_2NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-p-toluidid] durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbad (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 304). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Liefert bei der Einw. von Chlorwasserstoff bei 275° [6-Amino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon und Äthylchlorid. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,36) erhält man x-Nitro-6-äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon.

6.6'-Bis-[methyl-formyl-amino]-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid (?) $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 =$ $OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CHO$ (?). *B.* Man oxydiert 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion (Syst. No. 4278) mit Salpetersäure und läßt die neutrale wäßrige Lösung des Reaktionsproduktes an der Luft eindunsten (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 218, 239; vgl. MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362). — Krystalle. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Löslich in konz. Säuren, unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

[6-(Äthyl-acetyl-amino)-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon, 6-[Äthyl-acetyl-amino]-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{21}O_3NS = CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus [6-Äthylamino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon beim Kochen mit Acetanhydrid und geringen Mengen konz. Schwefelsäure (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 305). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

x-Nitro-6-äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{16}H_{18}O_4N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Aus 6-Äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon und Salpetersäure (D: 1,36) bei Zimmertemperatur (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 307). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 161°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure oder mit heißer Salpetersäure (D: 1,36) gelbliche Tafeln und Prismen vom Schmelzpunkt 177°.

x-Nitro-6-[äthyl-acetyl-amino]-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon $C_{18}H_{20}O_5N_2S =$ $CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CO\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Aus x-Nitro-6-äthylamino-3.4'-dimethyl-diphenylsulfon beim Kochen mit Acetanhydrid und geringen Mengen konz. Schwefelsäure (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°.

6-Amino-3-oxy-toluol.

6-Amino-3-oxy-toluol, 4-Amino-m-kresol C_7H_9ON, s. nebenstehende Formel (*S. 593*). *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion einer Emulsion von o-Nitro-toluol in 70%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersulfat bei 80—90° an einer Bleikathode (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 295841; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 257). Aus N-o-Tolyl-hydroxylamin durch Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure (BAMBERGER, *A.* **390**, 136). — F: 178,5—179° (B.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Toluhydrochinon in geringer Menge (B.).

CH₃ / H₂N·⟨⟩·OH

5-[4-Oxy-2-methyl-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{27}H_{25}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man oxydiert ein Gemisch von 6-Amino-3-oxy-toluol und Phenol mit Natriumhypochlorit in verd. Natronlauge in der Kälte, fällt mit Essigsäure und behandelt die alkoh. Lösung des Reaktionsproduktes mit p-Toluidin (HELLER, *A.* **392**, 42). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe.

6-Amino-3-methoxy-toluol, 4-Amino-m-kresol-methyläther $C_8H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Acetamino-3-methoxy-toluol durch Kochen mit Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1454). Aus N-o-Tolyl-hydroxylamin durch wochenlange Einw. von Methanol und etwas konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, *A.* **390**, 174 Anm. 3). — Krystalle (aus Ligroin). F: 13—14° (korr.) (H., J.), 29—30° (B.). Kp_{22}: 146—147° (H., J.).

4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-3-methyl-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoho-

lischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2200). Aus 4-Acetamino-3-methyl-phenoxyessigsäure durch Verseifen mit Salzsäure (J., H.). — Bräunliche Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: ca. 217—219°. Zersetzt sich teilweise unterhalb des Schmelzpunktes. Sehr wenig löslich in Benzol und Wasser. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäuremethylester $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2201). — Nadeln (aus 85%igem Alkohol). F: 105—105,5° (korr.). Leicht löslich in Methanol, weniger in Äther. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 195—200° (Zers.).

4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von alkoh. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2201). — Bräunliche Nadeln (aus Äther). F: 55—55,5° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 203° bis 204° (Zers.).

4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäureamid $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäureäthylester durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2425). — Rötliche Krystalle (aus Wasser). F: 136—137° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in 85%igem Alkohol und Aceton, weniger löslich in Wasser und Chloroform, schwer in Benzol. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung, die rasch in Rot übergeht.

6-[4-Benzoyloxy-anilino]-3-benzoyloxy-toluol, 4.4'-Dibenzoyloxy-2-methyl-diphenylamin $C_{27}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil] (S. 144) durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung und nachfolgende Benzoylierung (HELLER, *A.* **392**, 40). — Krystalle (aus Ligroin). F: 132—133°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil] $C_{13}H_{11}O_2N = O:C_6H_4:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ s. S. 144.

Benzochinon-(1.4)-imid-[4-oxy-2-methyl-anil] $C_{13}H_{12}ON_2 = HN:C_6H_4:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ s. S. 21.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_7NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus m-Kresol-methyläther durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und folgende Umsetzung mit Überchlorsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1484). — Grünglänzende, dunkle Nadeln mit 1 H_2O. Zersetzt sich bei 142°, explodiert beim Erhitzen im Vakuum. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, weniger löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Benzol und Gasolin; die Lösungen sind rotviolett.

$$CH_3 \cdot O \cdot \underset{}{\overset{CH_3}{\langle\;\rangle}} \cdot N(O) : \overset{CH_3}{\langle=\rangle} : O \lt \begin{matrix} CH_3 \\ ClO_4 \end{matrix}$$

6-Acetamino-3-methoxy-toluol, 4-Acetamino-m-kresol-methyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Acetamino-3-oxy-toluol durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1454; FRIEDLÄNDER, *B.* **49**, 963). — Nadeln (aus Wasser). F: 134° (F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin (F.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat unter Zusatz von Magnesiumsulfat 6-Acetamino-3-methoxy-benzoesäure.

6-Chloracetamino-3-methoxy-toluol, 4-Chloracetamino-m-kresol-methyläther $C_{10}H_{12}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-3-methoxy-toluol durch Einw. von Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1454). — Nadeln (aus Toluol). F: 134,5—135,5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

4-Acetamino-3-methyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Acetamino-3-oxy-toluol durch Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2200). — Krystalle (aus Eisessig). F: 165—167,5°. Schwer löslich in Eisessig und Wasser in der Kälte.

4-Chloracetamino-3-methyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{12}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-phenoxyessigsäure durch Einw. von

Chloracetylchlorid, Natronlauge und Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2201). — Nadeln (aus Toluol). F: 159—160,5° (korr.). Schwer löslich in Toluol, Eisessig und Wasser in der Kälte.

2 - Chlor - 6 - amino - 3 - oxy - toluol, 2-Chlor-4-amino-m-kresol $C_7H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot OH$ *(S. 594). B.* Aus 2-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (RAIFORD, *Am.* **46**, 448). — Krystalle (aus 75%/igem Alkohol). F: 166—167° (unter geringer Schwärzung). Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder besser mit Eisenchlorid in schwach salzsaurer Lösung 3-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4). — $C_7H_8ONCl + HCl$. Krystalle. Färbt sich oberhalb 225° dunkel, ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol.

2 - Chlor - 6 - acetamino - 3 - acetoxy - toluol, O.N - Diacetyl - [2 - chlor - 4 - amino-m-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-6-amino-3-oxy-toluol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (RAIFORD, *Am.* **46**, 449). — Nadeln (aus Benzol). F: 178°.

4 - Chlor - 6 - amino - 3 - oxy - toluol, 6-Chlor-4-amino-m-kresol $C_7H_8ONCl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot OH$ *(S. 594). B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-6-nitro-3-oxy-toluol (RAIFORD, *Am. Soc.* **36**, 674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 223—225° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° 5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1) (R., *Am.* **46**, 437). Bei der Oxydation mit Eisenchlorid in sehr verd. Salzsäure erhält man 5-Chlor-2-methyl-benzochinon-(1.4) (R., *Am. Soc.* **36**, 674).

4 - Chlor - 6 - acetamino - 3 - acetoxy - toluol, O.N - Diacetyl - [6 - chlor - 4 - amino-m-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 594).* F: 163° (RAIFORD, *Am. Soc.* **36**, 674).

4-Chlor-6-benzamino-3-benzoyloxy-toluol, O.N-Dibenzoyl-[6-chlor-4-amino-m-kresol] $C_{21}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-6-amino-3-oxy-toluol durch Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge (RAIFORD, *Am.* **46**, 444). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Löslich in Äther und Chloroform.

2.4-Dichlor-6-amino-3-oxy-toluol, 2.6-Dichlor-4-amino-m-kresol $C_7H_7ONCl_2 = H_2N\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-6-nitro-3-oxy-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (RAIFORD, *Am. Soc.* **36**, 675). — Nadeln (aus Benzol). F: 175° bis 176° (unter Schwarzfärbung). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3.5-Dichlor-toluchinon. Bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° erhält man 3.5-Dichlor-toluchinon-chlorimid-(1). — $C_7H_7ONCl_2 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform.

2.4 - Dichlor - 6 - acetamino - 3 - oxy - toluol, 2.6-Dichlor-4-acetamino-m-kresol $C_9H_9O_2NCl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HCl_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-6-amino-3-oxy-toluol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RAIFORD, *Am. Soc.* **36**, 676). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 204—207°. Löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol.

2 - Chlor - 4 - brom - 6 - amino - 3 - oxy - toluol, 2-Chlor-6-brom-4-amino-m-kresol $C_7H_7ONClBr = H_2N\cdot C_6HClBr(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Chlor-4-brom-6-nitro-3-oxy-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (RAIFORD, *Am. Soc.* **36**, 678). — Krystalle (aus Benzol). F: 187° (Zers.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 3-Chlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4), mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung bei 0° 3-Chlor-5-brom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1). — $C_7H_7ONClBr + HCl$.

2.4-Dibrom-6-amino-3-oxy-toluol, 2.6-Dibrom-4-amino-m-kresol $C_7H_7ONBr_2 = H_2N\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$ *(S. 595). B.* Aus 2.4-Dibrom-6-nitro-3-oxy-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (RAIFORD, *Am.* **46**, 428). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure + Essigsäure 3.5-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4), mit Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung 3.5-Dibrom-2-methyl-benzochinon-(1.4)-chlorimid-(1). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). Schwärzt sich oberhalb 225°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Chloroform.

2.4 - Dibrom - 6 - benzamino - 3 - oxy - toluol, 2.6-Dibrom-4-benzamino-m-kresol $C_{14}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-6-amino-3-oxy-toluol

durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (RAIFORD, *Am.* **46**, 429). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 198°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-phenylcarbamidsäureäthylester, 3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-phenylurethan $C_{10}H_{11}O_3NBr_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-6-amino-3-oxy-toluol und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (RAIFORD, *Am.* **46**, 429). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 155°.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 2697 Anm. — *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid durch Behandeln mit Zinkstaub und heißer verdünnter Salzsäure (HODGSON, *Soc.* **101**, 1699). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen der Lösung über Blau in Grün übergeht, beim Verdünnen nach Rot umschlägt. — $C_{14}H_{16}N_2S_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 256—257° (unkorr.). Mäßig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_{14}H_{16}N_2S_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Sehr wenig löslich. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2S_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus oxalsäurehaltigem Wasser). F: 165°. Unlöslich in Alkohol.

(Formel: $H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$)

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{14}H_{16}N_2S_3 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. CHILD, SMILES, *Soc.* **1926**, 2697 Anm. — *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin, salzsaurem o-Toluidin und Schwefel auf 185—190° (HODGSON, *Soc.* **101**, 1695). — Gelbe amorphe Masse. Sintert gegen 74°, F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Salzsäure 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid. — Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit grünlicher Farbe, die beim Verdünnen der Lösung in Rot übergeht. — $C_{14}H_{16}N_2S_3 + 2HCl$. Bräunliche Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 226—227° (unkorr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in kaltem Wasser. Wird beim Aufbewahren dunkler. — $C_{14}H_{16}N_2S_3 + H_2SO_4$. Amorph. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Oxalat $C_{14}H_{16}N_2S_3 + C_2H_2O_4$. Amorph. F: 156—157° (unkorr.). Mäßig löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol.

[4(?)-Äthylamino-3-methyl-phenyl]-p-tolyl-sulfon $C_{16}H_{19}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-[äthyl-o-toluidid] beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 135—150° (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

4.4'-Bis-[3-nitro-benzalamino]-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{28}H_{22}O_4N_4S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid und m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (HODGSON, *Soc.* **101**, 1701). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Toluol). F: 173° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Aceton und heißem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4.4'-Bis-[3-nitro-benzalamino]-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{28}H_{22}O_4N_4S_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid und m-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (HODGSON, *Soc.* **101**, 1698). — Grünlichgelbes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 136° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid durch Erwärmen mit Acetanhydrid (HODGSON, *Soc.* **101**, 1700). — Krystalle (aus Eisessig). F: 224—225° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser.

4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot S \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (HODGSON,

[1]) Vgl. zur Konstitution nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] HALBERKANN, *B.* **55**, 3075.

Soc. 101, 1697). — Amorph. F: 120—130°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser.

4.4'-Bis-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid $C_{28}H_{24}O_2N_2S_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyltrisulfid durch Einw. von Benzoylchlorid in Benzol bei Gegenwart von Dimethylanilin (HODGSON, *Soc.* 101, 1698). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 187° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther.

3-Oxy-benzylamin (1^1-Amino-3-oxy-toluol).

3-Methoxy-benzylamin $C_8H_{11}ON$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin durch $^1/_2$-stdg. Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und viel Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 436). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Bis-[3-methoxy-benzyl]-amin, 3.3'-Dimethoxy-dibenzylamin $C_{16}H_{19}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.3'-Dimethoxy-benzaldazin durch 5—6-stdg. Kochen mit Zinkstaub, Alkohol und Eisessig (CURTIUS, *J. pr.* [2] 85, 433). — Kp_{13}: 225°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. — $C_{16}H_{19}O_2N + HNO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{19}O_2N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser in der Hitze. — Pikrat $C_{16}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Täfelchen. F: 124°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

Diamino- und Triaminoderivate des 3-Oxy-toluols.

4.6-Bis-benzamino-3-mercapto-toluol, 4.6-Bis-benzamino-thio-m-kresol, 4.6-Bis-benzamino-3-methyl-phenylmercaptan $C_{21}H_{18}O_2N_2S$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H(CH_3)\cdot SH$. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetrakis-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid durch Kochen mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 930). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle.

2'.4'.6'-Trinitro-4.6-bis-benzamino-3-methyl-diphenylsulfid $C_{27}H_{19}O_8N_5S$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CH_3)\cdot S\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4.6-Bis-benzamino-3-mercapto-toluols und Pikrylchlorid in Alkohol (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 930). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 234° (Zers.). Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Alkohol. — Gibt mit alkoh. Natronlauge in der Kälte 10-Benzoyl-6.8-dinitro-3-benzamino-2-methyl-phenthiazin (Syst. No. 4344).

4.6.4'.6'-Tetrakis-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{42}H_{34}O_4N_4S_2$ = $[(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CH_3)\cdot S-]_2$ *(S. 598).* Liefert beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung 4.6-Bis-benzamino-3-mercapto-toluol (MITSUGI, BEYSCHLAG, MÖHLAU, *B.* 43, 930).

Benzochinon-(1.4)-mono-[3.6-di-p-toluidino-4-oxy-2-methyl-anil] $C_{27}H_{25}O_2N_3$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot N:C_6H_4:O$. Vgl. 3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 144.

3. *Aminoderivate des 4-Oxy-toluols* C_7H_8O = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Monoaminoderivate des 4-Oxy-toluols.

2-Amino-4-oxy-toluol.

2-Amino-4-oxy-toluol, 3-Amino-p-kresol C_7H_9ON, s. nebenstehende Formel *(S. 598).* F: 157° (BAMBERGER, *A.* 390, 172 Anm. 1; JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 459). — Verwendung zur Herstellung von nachchromierbaren Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 290562; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 331.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts oben, OH unten]

2-Amino-4-phenoxy-toluol, 3-Amino-p-kresol-phenyläther $C_{13}H_{13}ON$ = $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Destillation des Natriumsalzes der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Kaliumphenolat in Gegenwart von Eisenspänen unter vermindertem Druck (NOLLAU, DANIELS, *Am. Soc.* 36, 1889). — Hellgelbes Öl. $Kp_{67,4}$: 102—104°. — Färbt sich am Licht dunkel.

3-Amino-4-methyl-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2193). — Bräunliche Blättchen (aus Wasser). F: 235—240° (Zers.). Sehr wenig löslich. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung, die über Braun nach Grün umschlägt.

2-Äthylamino-4-oxy-toluol, 3-Äthylamino-p-kresol $C_9H_{13}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ *(S. 600)*. Verwendung zur Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffs: Höchster Farbw., D. R. P. 229466; *C.* **1911** I, 277; *Frdl.* **10**, 244.

2-Chloracetamino-4-oxy-toluol, 3-Chloracetamino-p-kresol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-4-oxy-toluol durch Einw. von Chloracetylchlorid in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 459). — Nadeln (aus Toluol). F: 151—152,5°. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

2-Acetamino-4-methoxy-toluol, 3-Acetamino-p-kresol-methyläther $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-4-oxy-toluol und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 45; KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239090; *C.* **1911** I, 1019; II, 1291; *Frdl.* **10**, 468, 485). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: ca. 96° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (K. & Co.) und heißem Wasser (F., B., D.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat (K. & Co.) in Gegenwart von Magnesiumsulfat (F., B., D.) 2-Acetamino-4-methoxy-benzoesäure.

2-Acetamino-4-äthoxy-toluol, 3-Acetamino-p-kresol-äthyläther $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Acetamino-4-oxy-toluol und Äthylbromid in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 45). — Nadeln (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Wasser als die vorhergehende Verbindung. — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat 2-Acetamino-4-äthoxy-benzoesäure.

3-Amino-4-oxy-toluol.

3-Amino-4-oxy-toluol, 2-Amino-p-kresol C_7H_9ON, s. nebenstehende Formel *(S. 601)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: GEIGY A. G., D. R. P. 224024, 224025, 227197; *C.* **1910** II, 522, 1424; *Frdl.* **10**, 844, 845, 846; AGFA, D. R. P. 216904; *C.* **1910** I, 311; *Frdl.* **9**, 334; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 583.

(Formel: Benzolring mit CH_3 oben, NH_2 rechts, OH unten)

3-Amino-4-methoxy-toluol, 2-Amino-p-kresol-methyläther $C_8H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 602)*. *B.* Aus 3-Nitro-4-methoxy-toluol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei 50° (ROBINSON, *Soc.* **109**, 1088). — Nadeln (aus Petroläther). F: 93—94°[1] (R.). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 610, 611, 635, 636.

Acetessigsäure-[6-methoxy-3-methyl-anilid] $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetessigester und 3-Amino-4-methoxy-toluol in siedender Solventnaphtha (BAYER & Co., D. R. P. 256621; *C.* **1913** I, 865; *Frdl.* **11**, 159; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — F: 80°.

5-Brom-3-amino-4-oxy-toluol, 6-Brom-2-amino-p-kresol $C_7H_8ONBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$ *(S. 605)*. *B.* Zur Bildung vgl. RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2072. — F: 92—93°.

5-Brom-3-acetamino-4-oxy-toluol, 6-Brom-2-acetamino-p-kresol $C_9H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus O.N-Diacetyl-[6-brom-2-amino-p-kresol] durch Einw. von sehr verd. Natronlauge (RAIFORD, *Am. Soc.* **41**, 2073). — Nadeln (aus Wasser). F: 129°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung 5-Brom-3-benzamino-4-acetoxy-toluol[2]).

5-Brom-3-acetamino-4-acetoxy-toluol, O.N-Diacetyl-[6-brom-2-amino-p-kresol] $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-4-oxy-toluol durch Erhitzen mit Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (RAIFORD, *Am. Soc.*

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] werden als Schmelzpunkte ausschließlich Werte, die mit der Angabe von LIMPACH im *Hptw.* übereinstimmen, angegeben.

[2]) Vgl. indessen die Beobachtungen von BELL (*Soc.* **1931**, 2963) an 2-Acetamino-phenol bei analogen Reaktionen.

41, 2072). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 169°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Verseifung mit sehr verd. Natronlauge 5-Brom-3-acetamino-4-oxy-toluol.

5-Brom-3-benzamino-4-oxy-toluol, 6-Brom-2-benzamino-p-kresol $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-4-oxy-toluol durch Einw. von Benzoylchlorid in Äther (RAIFORD, *Am. Soc.* 41, 2074). Aus 5-Brom-3-benzamino-4-acetoxy-toluol durch Einw. von verd. Natronlauge (R.). — Bräunliche Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 185°. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

5-Brom-3-benzamino-4-acetoxy-toluol, O-Acetyl-N-benzoyl-[6-brom-2-amino-p-kresol] $C_{16}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-3-acetamino-4-oxy-toluol durch Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge (RAIFORD, *Am. Soc.* 41, 2073)[1]). Aus 5-Brom-3-benzamino-4-oxy-toluol durch Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (R., *Am. Soc.* 41, 2075). — Prismen (aus Alkohol). F: 172°. — Liefert bei der Verseifung mit verd. Natronlauge 5-Brom-3-benzamino-4-oxy-toluol.

6-Nitro-3-amino-4-oxy-toluol, 5-Nitro-2-amino-p-kresol $C_7H_8O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3)\cdot OH$ *(S. 605).* Gibt bei der Kondensation mit 2.4.6-Trinitro-anisol in alkoh. Kalilauge 2.5.7-Trinitro-3-methyl-phenoxazin (Syst. No. 4198) (MISSLIN, BAU, *Helv.* 2, 310).

3-Amino-4-methylmercapto-toluol, 2-Amino-thio-p-kresol-methyläther, Methyl-[2-amino-4-methyl-phenyl]-sulfid $C_8H_{11}NS = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-4-methylmercapto-toluol in Alkohol durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 135). — Nadeln. Kp_{20}: 130°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Essigsäure 6.6'-Bis-methylsulfon-3.3'-dimethyl-azoxybenzol.

2'-Nitro-2-amino-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{14}H_{14}O_2N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-toluol durch Einw. von Natriumdisulfid, neben 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 109). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzin.

3-Acetamino-4-methylmercapto-toluol, 2-Acetamino-thio-p-kresol-methyläther, Methyl-[2-acetamino-4-methyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{13}ONS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-methylmercapto-toluol durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 135). — Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger löslich in Benzin. — Wird durch Wasserstoffperoxyd zu einem Sulfoxyd oxydiert.

2'-Nitro-2-acetamino-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{16}O_3N_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot S\cdot S\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 2'-Nitro-2-amino-4.4'-dimethyl-diphenyldisulfid durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, RÖSE, *A.* 406, 109). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 167°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4-Oxy-benzylamin (1^1-Amino-4-oxy-toluol).

4-Oxy-benzylamin, p-Oxy-benzylamin $C_7H_9ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 606).* *B.* Durch Erhitzen von Anisylamin mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 130° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 823). — Hydrochlorid. F: 195°. — Hydrojodid. F: 198—200°.

4-Methoxy-benzylamin, Anisylamin $C_8H_{11}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 606).* Kp_{760}: 236—237°; Kp_{14}: 122—124° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 823). D^{15}: 1,050. — Hydrochlorid. F: 240—241°. — Hydrojodid. F: 183—184°.

N-Methyl-4-oxy-benzylamin, Methyl-[4-oxy-benzyl]-amin $C_8H_{11}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-4-methoxy-benzylamin durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 826). — Hydrochlorid. F: 188—190°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 149—150°.

N-Methyl-4-methoxy-benzylamin, Methyl-[4-methoxy-benzyl]-amin $C_9H_{13}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisylchlorid oder Anisylbromid durch Einw. von Methylamin in alkoh. Lösung (TIFFENEAU, *Bl.* [4] 9, 826). — Kp_{14}: 121°. D^0: 1,025. — $C_9H_{13}ON + HCl$. F: 166°. — Hydrojodid. F: 145°.

[1]) Vgl. S. 227 Anm. 2.

N.N-Dimethyl-4-oxy-benzylamin, Dimethyl-[4-oxy-benzyl]-amin $C_9H_{13}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-methoxy-benzylamin durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 140—150° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 828). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und MILLONS Reagens. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 4-Acetoxy-benzylacetat und N.N-Dimethyl-acetamid (T.; T., FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 170). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (T.). — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (T.).

Trimethyl-[4-oxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethyl-[4-methoxy-benzyl]-ammoniumjodid durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 140—150° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 828). — Chlorid. F: 98°. — Jodid. F: 191°.

N.N-Dimethyl-4-methoxy-benzylamin, Dimethyl-[4-methoxy-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Anisylchlorid in Äther und Dimethylamin in Benzol unter Kühlung (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 827). — Kp_{16}: 110—111°. D^0: 0,9878; D^{15}: 0,976. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid Anisylacetat und N.N-Dimethylacetamid (T.; T., FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 169). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

Trimethyl-[4-methoxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus der vorhergehenden Verbindung und Methyljodid (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 827). — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 158° (T.).

N-β-Phenäthyl-4-oxy-benzylamin, [4-Oxy-benzyl]-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [4-Oxy-benzal]-β-phenäthylamin mit Natrium und Alkohol (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 384). Aus [4-Methoxy-benzyl]-β-phenäthylamin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (SH., T., *Am. Soc.* **38**, 385). — Tafeln (aus Alkohol). F: 135—136°. Mäßig löslich in Äther, schwer in Benzol. — $C_{15}H_{17}ON + HCl$. Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 225—226°.

N-β-Phenäthyl-4-methoxy-benzylamin, [4-Methoxy-benzyl]-β-phenäthylamin $C_{16}H_{19}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von [4-Methoxy-benzal]-β-phenäthylamin mit Natrium und Alkohol (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 384). — Öl. Unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}ON + HCl$. Tafeln (aus Wasser). F: 266—267°.

Bis-[4-methoxy-benzyl]-amin, 4.4'-Dimethoxy-dibenzylamin, Dianisylamin $C_{16}H_{19}O_2N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2NH$ *(S. 608)*. *B.* Aus Anisaldazin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 453). — Das Nitrit liefert beim Kochen mit Alkohol Dianisylnitrosamin. — $C_{16}H_{19}O_2N + HCl$. F: 245°. — $C_{16}H_{19}O_2N + HNO_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 147° (Zers.). — $C_{16}H_{19}O_2N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 171° (Zers.).

N-Methyl-4.4'-dioxy-dibenzylamin, Methyl-bis-[4-oxy-benzyl]-amin $C_{15}H_{17}O_2N = (HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-bis-[4-methoxy-benzyl]-amin durch Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 826). — Hydrochlorid. F: 197—199°.

N-Methyl-4.4'-dimethoxy-dibenzylamin, Methyl-bis-[4-methoxy-benzyl]-amin $C_{17}H_{21}O_2N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisylchlorid oder Anisylbromid durch Einw. von Methylamin in alkoh. Lösung, neben N-Methyl-4-methoxy-benzylamin (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 826). — Verschiedene Präparate zeigten: Kp_{15}: 210°; Kp_{13}: 223—225°. D^0: 1,0794.

N-[4-Methoxy-benzyl]-acetamid $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 608)*. F: 97°; Kp_{12}: 208° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 823).

N.N'-Bis-[4-methoxy-benzyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}O_2N_2S = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH)_2CS$ *(S. 608)*. *B.* Aus 4-Methoxy-benzylsenföl durch Einw. von 4-Methoxy-benzylamin (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2197).

4-Methoxy-benzylisothiocyanat, 4-Methoxy-benzylsenföl $C_9H_9ONS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N:CS$. *B.* Man führt 4-Methoxy-benzylamin durch aufeinanderfolgende Einw. von Schwefelkohlenstoff und Jod in eiskalter alkoholischer Lösung in N.N'-Bis-[4-methoxy-benzyl]-thiuramdisulfid über und behandelt dieses nacheinander mit Natriumäthylat und Jod in Alkohol in der Kälte (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2191, 2196). — Kp_{16}: 170—175°.

Bis-[4-methoxy-benzyl]-nitrosamin, Dianisylnitrosamin $C_{16}H_{18}O_3N_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N\cdot NO$ *(S. 609)*. Gelbe Nadeln. F: 80° (CURTIUS, *J. pr.* [2] **85**, 455).

Diaminoderivate des 4-Oxy-toluols.

2.5-Diamino-4-oxy-toluol, 2.5-Diamino-p-kresol $C_7H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 2-Amino-4-oxy-toluol oder 3-Amino-4-oxy-toluol mit einer Diazoverbindung und reduziert das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt (Höchster Farbw., D. R. P. 250462; *C.* **1912** II, 1082; *Frdl.* **11**, 741). — Oxydiert sich sehr leicht. Bildet gut krystallisierende, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Die wäßr. Lösung der Salze gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. — Verwendung zum Färben von Pelzen und Haaren: H. F.

CH_3; $\cdot NH_2$; $H_2N\cdot$; OH

2.5-Diamino-4-methoxy-toluol, 2.5-Diamino-p-kresol-methyläther $C_8H_{12}ON_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 611)*. Überführung in einen blauen Oxazinfarbstoff durch Oxydation eines Gemisches mit 3-Dimethylamino-phenol in saurer Lösung mit Bleidioxyd: Bayer & Co., D. R. P. 300253; *C.* **1917** II, 579; *Frdl.* **13**, 360.

2-Amino-5-äthylamino-4-oxy-toluol, 5-Amino-2-äthylamino-p-kresol $C_9H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man kuppelt 3-Äthylamino-4-oxy-toluol mit einer Diazoverbindung und reduziert das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt (Höchster Farbw., D. R. P. 250463; *C.* **1912** II, 1083; *Frdl.* **11**, 742). — Leicht oxydierbar. Die Salze sind leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung der Salze gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — Verwendung zum Färben von Pelzen und Haaren: H. F.

2.5-Bis-acetamino-4-methoxy-toluol, 2.5-Bis-acetamino-p-kresol-methyläther $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5-Diamino-4-methoxy-toluol beim Acetylieren (Robinson, *Soc.* **109**, 1089). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 270°.

p-Tolyl-[2-amino-5-äthylamino-4-methyl-phenyl]-sulfon $C_{16}H_{20}O_2N_2S = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-2-äthylamino-toluol durch Einw. von p-Toluolsulfinsäure und Chromsäure oder Eisenchlorid (Geigy A. G., D. R. P. 282214; *C.* **1915** I, 584; *Frdl.* **12**, 145). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 178°.

3.5-Diamino-4-oxy-toluol, 2.6-Diamino-p-kresol $C_7H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol durch Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 256794; *C.* **1913** I, 972; *Frdl.* **11**, 742). — Krystalle (aus Wasser). F: 146°. — Verwendung zum Färben von Pelzen, Haaren und Federn: H. F. — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbbraune bis rotbraune Färbung.

CH_3; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; OH

4. *Aminoderivate des Benzylalkohols* $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Amino-benzylalkohol.

2-Amino-benzylalkohol, o-Amino-benzylalkohol $C_7H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 615)*. Liefert beim Erhitzen mit Glycerin und Kaliumhydroxyd auf 280—300° Indigo (Ostromysslenski, Pamfilow, *B.* **43**, 2775).

2-Isopropylamino-benzylalkohol $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ *(S. 617)*. Konnte von v. Braun, Heider, Neumann (*B.* **49**, 2613 Anm. 3) nicht wieder erhalten werden.

2-Chloracetamino-benzylalkohol $C_9H_{10}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-benzylalkohol und Chloracetylchlorid in Benzol + Äther (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 138). — Nadeln (aus Benzol). F: 103° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

[2-Chloracetamino-benzyl]-benzoat $C_{16}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Chloracetamino-benzylalkohol und Benzoylchlorid in Pyridin (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* **21**, 139). — Nadeln (aus Toluol). F: 113—113,5° (korr.). Leicht löslich in Äther und Benzol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{12}ONCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. Braun, Kruber, *B.* **46**, 3466). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 158—160°. — Oxydiert sich leicht zu 5-Chlor-2-dimethylamino-benzoesäure. — Pikrat. F: 152°. Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[4-chlor-2-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid. F: 137° (v. Braun, Kruber, *B.* **46**, 3467). Leicht löslich in Alkohol.

5-Brom-2-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{12}ONBr = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-brom-anilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3467). — Kp_{12}: 160—170°. — Oxydiert sich leicht zu 5-Brom-2-dimethylamino-benzoesäure. — Pikrat. F: 153°. Schwer löslich in Alkohol.

4-Amino-benzylalkohol.

4-Dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ *(vgl. S. 622).*

a) Präparat von v. Braun, Kruber. *B.* In geringer Menge aus Dimethylanilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2991; vgl. GEIGY A. G., D. R. P. 105105; *C.* **1900** I, 239; *Frdl.* **5**, 109). — Gelbes Öl. Kp_8: 119—120°; Kp_{13}: 131—132° (v. B., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Zinkchlorid 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (v. B., K.). — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 181° (v. B., K.). Schwer löslich in Wasser (v. B., K.). — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 130° (v. B., K.). Schwer löslich in Alkohol.

b) Präparat von Clemo, Smith. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2423, 2424; vgl. ROUSSET, *Bl.* [3] **11**, 318). Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in verd. Schwefelsäure an einer Bleikathode (C., S.; vgl. SCHEPSS, *B.* **46**, 2574). — Öl. Kp_1: 123° (C., S.). Etwas löslich in Wasser (C., S.). — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche Blättchen mit $2C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: 100° (Zers.) (C., S.).

Äthyl-[4-dimethylamino-benzyl]-äther $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden bei 55° (SCHEPSS, *B.* **46**, 2573). — Kp_{747}: 269—271°; Kp_{20}: 148—150°.

[4-Dimethylamino-benzyl]-acetat $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(vgl. S. 622). B.* Aus 4-Dimethylamino-benzylalkohol und Acetylchlorid in Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2993). — Kp_{18}: 142—144°. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol.

[4-Dimethylamino-benzyl]-benzoat $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Präparat von v. Braun, Kruber. Dickes Öl. Kp_{16}: 216—218° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2993). — Chloroplatinat. Amorph. F: 179—180°. — Pikrat $C_{16}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 117°.

b) Präparat von Clemo, Smith. Prismen (aus Ligroin). F: 91° (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2424).

[4-Dimethylamino-benzyl]-[3-nitro-benzoat], 3-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-benzylester] $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

a) Präparat von v. Braun, Kruber. F: 51° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2993). Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{16}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 146°. Fast unlöslich in Alkohol.

b) Präparat von Clemo, Smith. Gelbliche Tafeln (aus Ligroin). F: 76° (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2424).

Trimethyl-[4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

a) Präparat von v. Braun, Kruber. — Jodid $C_{10}H_{16}ON \cdot I$. F: 126° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2992). Löslich in Alkohol.

b) Präparat von Clemo, Smith. — Jodid $C_{10}H_{16}ON \cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 232° (Zers.) (CLEMO, SMITH, *Soc.* **1928**, 2424). Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[4-äthoxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 141,5° bis 143° (SCHEPSS, *B.* **46**, 2573).

4-Diäthylamino-benzylalkohol $C_{11}H_{17}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Aus Diäthylanilin durch Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2996). — Gelbes Öl. Kp_9: 165°. — Gibt bei der Oxydation 4-Diäthylamino-benzoesäure. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 101°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

[4-Diäthylamino-benzyl]-acetat $C_{13}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Kp_{17}: 178—180° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2996).

Methyl-diäthyl-[4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N(CH_3)(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. F: 149° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2996).

N-Methyl-N-benzyl-4-amino-benzylalkohol $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus Methylbenzylanilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3465). — Im Vakuum destillierbar.

2-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{12}ONCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* In geringer Menge aus N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin durch Erwärmen mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3464). — Gelbes Öl. Kp_9: 156—160°. Löslich in Äther. — $2C_9H_{12}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 184°. — Pikrat $C_9H_{12}ONCl + C_6H_3O_7N_3$. F: 150°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

3-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{12}ONCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-2-chlor-anilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3469). — Kp_{11}: 168—170°. — Wird beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure zum Teil zu 3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure oxydiert (v. B., K., *B.* **49**, 1106). — $2C_9H_{12}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 168° (v. B., K., *B.* **46**, 3469). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. F: 130° (v. B., K., *B.* **46**, 3469). Schwer löslich in Alkohol.

Trimethyl-[2-chlor-4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}O_2NCl = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot OH$. — Jodid. F: 119° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3469). Leicht löslich in Alkohol.

3-Brom-4-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{12}ONBr = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-2-brom-anilin durch Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1105). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{20}: 190—192°. — Geht beim Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure in (nicht näher beschriebene) 3-Brom-4-dimethylamino-benzoesäure über. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. F: 160°. — Pikrat $C_9H_{12}ONBr + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 175°.

3-Chlor-x-nitro-4-dimethylamino-benzylalkohol $C_9H_{11}O_3N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 3-Chlor-4-dimethylamino-benzylalkohol durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3469). — F: 80°.

4.4'-Diamino-dibenzylsulfid $C_{14}H_{16}N_2S = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2S$ *(S. 623)*. *B.* Durch Kochen von Anilin mit Formaldehyd und Natriumthiosulfat in stark salzsaurer Lösung (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 272292; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 167). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Toluol, Aceton und Essigester.

4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon $C_{18}H_{24}O_2N_2S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO_2$ *(S. 623)*. Gibt bei der Einw. von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd x-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon, bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure x.x'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1073). Beim Kochen mit α-Naphthol in Cumol entsteht [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan. Liefert beim Erhitzen mit Anilin, schneller in Gegenwart von salzsaurem Anilin, 4-Amino-4'-dimethylamino-diphenylmethan. — Pikrat $C_{18}H_{24}O_2N_2S + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (B., L., J., *B.* **48**, 1072).

4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{32}O_4N_2S = [(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO_2$. — Methylsulfat $C_{14}H_{12}O_2S[N(CH_3)_3\cdot O_3S\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in Chloroform (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1072). Schuppen (aus Alkohol). F: 259°.

4.4'-Bis-äthylamino-dibenzylsulfid $C_{18}H_{24}N_2S = [C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2S$. *B.* Durch Kochen von Äthylanilin mit Formaldehyd und Natriumthiosulfat in stark salzsaurer Lösung (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 272292; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 167). — F: 52,5°. — Hydrochlorid. F: 218—220°.

4.4'-Bis-diäthylamino-dibenzylsulfon $C_{22}H_{32}O_2N_2S = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Durch Erwärmen von formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit) mit Diäthylanilin, Formaldehyd und Salzsäure (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1074). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°. — Gibt bei der Einw. von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd x.x'-Dichlor-4.4'-bis-diäthylamino-dibenzylsulfon. Liefert beim Kochen mit o-Toluidin bei Gegenwart von salzsaurem o-Toluidin und Bleiacetat 4-Amino-4'-diäthylamino-3-methyl-diphenylmethan.

4.4'-Bis-acetamino-dibenzylsulfid $C_{18}H_{20}O_2N_2S = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2S$ *(S. 624)*. F: 188—190° (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 272292; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 167).

4.4'-Bis-acetamino-dibenzylsulfon $C_{18}H_{20}O_4N_2S = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Man erwärmt formaldehydsulfoxylsaures Natrium (Rongalit) mit Anilin, Formaldehyd und Salzsäure und setzt das hierbei entstandene amorphe 4.4'-Diamino-dibenzylsulfon mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad um (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1074). — Krystalle (aus Eisessig). F: 281°.

3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-dibenzylsulfid $C_{14}H_{14}N_2Cl_2S = [H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2]_2S$. *B.* Durch Kochen von 2-Chlor-anilin mit Formaldehyd und Natriumthiosulfat in stark salzsaurer

Lösung (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 272292; C. 1914 I, 1386; Frdl. 11, 168). — F: 125—127°.

x-Chlor-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon $C_{18}H_{23}O_2N_2ClS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon durch Einw. von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* 48, 1073). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—164°.

x.x'-Dichlor-4.4'-bis-diäthylamino-dibenzylsulfon $C_{22}H_{30}O_2N_2Cl_2S = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-diäthylamino-dibenzylsulfon durch Einw. von Salzsäure und Wasserstoffperoxyd (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* 48, 1074). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98°.

x.x'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon $C_{18}H_{22}O_6N_4S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* 48, 1073). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 191°.

Polyaminoderivat des Benzylalkohols.

x.x'-Diamino-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon $C_{18}H_{26}O_2N_4S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus x.x'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-dibenzylsulfon durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* 48, 1073). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-1-äthyl-benzols* $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-[2-Oxy-phenyl]-äthylamin, 2-Oxy-β-phenäthylamin $C_8H_{11}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 624)*. *B.* Beim Behandeln von β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäureamid mit Natriumhypochlorit (BAYER & Co., D. R. P. 233551; C. 1911 I, 1334; Frdl. 10, 1231). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, C. 1911 I, 28. — $C_8H_{11}ON + HCl$. F: 155° (B. & Co.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (B. & Co.).

2-Äthoxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von β-[2-Äthoxy-phenyl]-propionsäureamid mit Natriumhypochlorit (BAYER & Co., D. R. P. 233551; C. 1911 I, 1334; Frdl. 10, 1231). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 210°.

2. *Aminoderivate des 3-Oxy-1-äthyl-benzols* $C_8H_{10}O = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-[3-Oxy-phenyl]-äthylamin, 3-Oxy-β-phenäthylamin $C_8H_{11}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthoxy-β-phenäthylamin mit Jodwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 233551; C. 1911 I, 1334; Frdl. 10, 1232). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, C. 1911 I, 28. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 145° (B. & Co.).

3-Äthoxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von β-[3-Äthoxy-phenyl]-propionsäureamid mit Natriumhypochlorit (BAYER & Co., D. R. P. 233069, 233551; C. 1911 I, 1263, 1334; Frdl. 10, 1229, 1231). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei 160—165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther.

N.N-Dimethyl-3-oxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N.N-Dimethyl-3-äthoxy-β-phenäthylamin mit Jodwasserstoffsäure (BAYER & Co., D. R. P. 233069; C. 1911 I, 1263; Frdl. 10, 1229). — F: 103°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

N.N-Dimethyl-3-äthoxy-β-phenäthylamin $C_{12}H_{19}ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Destillation von Trimethyl-[β-(3-äthoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumchlorid unter vermindertem Druck (BAYER & Co., D. R. P. 233069; C. 1911 I, 1263; Frdl. 10, 1229). — Flüssigkeit. Kp_{15}: 130—133°.

Trimethyl-[β-(3-äthoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 3-Äthoxy-β-phenäthylamin-hydrochlorid mit alkoh. Kalilauge und Methylchlorid unter Druck auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 233069; C. 1911 I, 1263; Frdl. 10, 1229). — Chlorid $C_{13}H_{22}ON\cdot Cl$. Krystalle (aus Aceton). F: 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. Liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck N.N-Dimethyl-3-äthoxy-β-phenäthylamin. — Jodid $C_{13}H_{22}ON\cdot I$. Nadeln. F: 185—190° (B. & Co.).

3. ***Aminoderivate des 4-Oxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Benzamino-4-oxy-1-äthyl-benzol, 2-Benzamino-4-äthyl-phenol $C_{15}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Benzoyloxy-3-äthyl-hydrazobenzol mit Zinkstaub in Alkohol + Essigsäure auf dem Wasserbad (v. AUWERS, MICHAELIS, *B.* **47**, 1301). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin. Löslich in Natronlauge.

[Formel: Benzolring mit C_2H_5 oben, $NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ rechts, OH unten]

α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin, 4-Oxy-α-phenäthylamin $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$.

a) ***Inakt. α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin, 4-Oxy-α-phenäthylamin*** $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 625)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion von 4-Oxy-acetophenonoxim vgl. MOORE, *Soc.* **99**, 419. Eine krystallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 120—121°, in der vielleicht inakt. α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin vorlag, wurde in sehr geringer Menge beim Erhitzen von inakt. α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin mit Jodwasserstoffsäure erhalten (ROSENMUND, *B.* **43**, 312). — Läßt sich mit [d-Campher]-β-sulfonsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten (M.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — Hydrochlorid(?). F: 185° (Ro.).

Inakt. α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin, 4-Methoxy-α-phenäthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 625)*. *B.* Bei der Reduktion von 4-Methoxy-acetophenon-oxim mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig (ROSENMUND, *B.* **43**, 311; BETTI, DEL RIO, *G.* **42** I, 285). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{16}: 125—126°; Kp_{25}: 129—132° (Ro.). — Läßt sich mit Weinsäure in die opt.-akt. Komponenten spalten (B., DEL R.). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Nadeln. F: 160° (Ro.).

Inakt. Trimethyl-[α-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von inakt. α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin mit 3 Mol Methyljodid in alkoh. Kalilauge auf 100° (ROSENMUND, *B.* **43**, 312). Prismen (aus wenig Wasser). Schmilzt bei 162°, erstarrt dann plötzlich und ist erst bei 250° wieder völlig geschmolzen. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure völlig zersetzt.

b) ***Linksdrehendes α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin, 4-Oxy-α-phenäthylamin*** $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_8H_{11}ON + C_{10}H_{16}O_4S$. *B.* Durch Umsetzen von inakt. α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin-hydrochlorid mit [d-campher]-β-sulfonsaurem Silber in wäßr. Lösung und Krystallisation des erhaltenen Salzes aus absol. Alkohol (MOORE, *Soc.* **99**, 419). Tafeln (aus Alkohol). F: 203—205°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. $[\alpha]_D$: +11,0° (in Wasser; c = 2,4).

Linksdrehendes α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin, 4-Methoxy-α-phenäthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus der inakt. Form über das saure Tartrat; Trennung von dem Salz der rechtsdrehenden Form durch Krystallisation aus Alkohol, in dem sich das Salz der linksdrehenden Form leichter löst (BETTI, DEL RIO, *G.* **42** I, 287). — Nicht ganz einheitlich. $[\alpha]_D$: —19,1° (in Benzin). — Saures d-Tartrat $C_9H_{13}ON + C_4H_6O_6$. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. α_D^{20}: +1,12 bis 1,16° (in Wasser; c = 5; l = 20 cm).

Linksdrehendes N-Benzoyl-4-oxy-α-phenäthylamin $C_{15}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von linksdrehendem O.N-Dibenzoyl-4-oxy-α-phenäthylamin mit alkoh. Kalilauge (MOORE, *Soc.* **99**, 420). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O aus verd. Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 144°. $[\alpha]_D$: —52,7° (in Chloroform; c = 1,1).

Linksdrehendes N-Benzoyl-4-methoxy-α-phenäthylamin $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus linksdrehendem 4-Methoxy-α-phenäthylamin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali (BETTI, DEL RIO, *G.* **42** I, 288). — Krystalle. F: 138°. α_D^{20}: —0,74° (in Alkohol; c = 1; l = 40 cm).

Linksdrehendes O.N-Dibenzoyl-4-oxy-α-phenäthylamin $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von linksdrehendem 4-Oxy-α-phenäthylamin mit Benzoylchlorid und Alkali (MOORE, *Soc.* **99**, 420). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. $[\alpha]_D$: —19,0° (in Chloroform; c = 1,8).

c) ***Rechtsdrehendes α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin, 4-Oxy-α-phenäthylamin*** $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. — [d-Campher]-β-sulfonat. *B.* Findet sich in der alkoh. Mutterlauge des Salzes der linksdrehenden Form (MOORE, *Soc.* **99**, 420). Wurde nicht rein erhalten. Krystalle. F: 163—165°. $[\alpha]_D$: +16,4° (in Wasser; c = 2,2).

Rechtsdrehendes α-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin, 4-Methoxy-α-phenäthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* s. o. bei der linksdrehenden Form. —

$[\alpha]_D^{20}$: +22,7° (in Benzin; c = 3,7) (BETTI, DEL RIO, G. 42 I, 286). — **Saures d-Tartrat** $C_9H_{13}ON + C_4H_6O_6$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. α_D^{20}: +1,65 bis 1,67° (in Wasser; c = 5; l = 20 cm).

Rechtsdrehendes N-Benzoyl-4-oxy-α-phenäthylamin $C_{15}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (MOORE, *Soc.* 99, 421). — Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus verd. Methanol). Schmilzt wasserfrei bei 144°. $[\alpha]_D$: +54,6° (in Chloroform; c = 0,7).

Rechtsdrehendes N-Benzoyl-4-methoxy-α-phenäthylamin $C_{16}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (BETTI, DEL RIO, *G.* 42 I, 287). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. α_D^{20}: +0,8° (in Alkohol; c = 1; l = 40 cm).

Rechtsdrehendes O.N-Dibenzoyl-4-oxy-α-phenäthylamin $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der linksdrehenden Form (MOORE, *Soc.* 99, 421). — Krystalle (aus Essigester). F: 210°. $[\alpha]_D$: +18,4° (in Chloroform; c = 1,7).

β-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin, 4-Oxy-β-phenäthylamin, Tyramin $C_8H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 625). V. u. B.* In verschiedenen Phoradendron-Arten (amerikan. Mistel) (CRAWFORD, WATANABE, *J. biol. Chem.* 19, 303; 24, 169). Ist der giftige Bestandteil des Speichels der Kephalopoden (HENZE, *H.* 87, 52). — Tyramin bildet sich durch Einw. eines aus normalem Käse isolierten Milchsäure-Bakteriums auf Tyrosin und findet sich daher im Käse (in frischem Emmentaler Käse z. B. zu ca. 0,06%) (EHRLICH, LANGE, *Bio. Z.* 63, 160, 167; vgl. a. VAN SLYKE, HART, *C.* 1903 II, 133). Tyramin entsteht ferner aus Tyrosin durch Einw. von Bacterium coli (SASAKI, *Bio. Z.* 59, 432) und Proteus vulgaris in Gegenwart von Lactose (S., *J. biol. Chem.* 32, 527). Tyramin entsteht beim Erhitzen von Tyrosin auf 270° unter 12—25 mm Druck (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* 45, 1008). Beim Erhitzen von Tyrosin mit Glycerin auf ca. 195° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 24 I, 939) oder mit Diphenylmethan auf 245° (GR.). Tyramin entsteht beim Behandeln von 4-Oxy-phenylacetaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] mit Natriumamalgam in Alkohol in Gegenwart von Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 230043; *C.* 1911 I, 360; *Frdl.* 10, 1228). {Durch Kochen von 4-Oxy-phenylessigsäure-nitril mit Natrium und Alkohol (BARGER, *Soc.* 95, 1127}; KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* 39, 588). Beim Behandeln von β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäureamid mit Natriumhypochlorit (B. & Co., D. R. P. 233551; *C.* 1911 I, 1334; *Frdl.* 10, 1231). — F: 160° (B. & Co., D. R. P. 230043; *C.* 1911 I, 360; *Frdl.* 10, 1228), 161° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 24 I, 940). Kp_{25}: 210° bis 212° (GR.). — Liefert mit Jod in schwach alkal. Lösung x.x-Dijod-4-oxy-β-phenäthylamin (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259193; *C.* 1913 I, 1845; *Frdl.* 11, 1012). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Kaliumnitrit in fast neutraler Lösung erhält man Tyrosol (Ergw. Bd. VI, S. 443) (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* 45, 2430). — Über das biochemische Verhalten des Tyramins vgl. O. FÜRTH, Lehrbuch der physiologischen und pathologischen Chemie Bd. I [Leipzig 1928], S. 61; A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. II [Berlin 1924], S. 1283, 1314. Tyramin wird durch Hefe oder den Schimmelpilz Oidium lactis in Tyrosol (Ergw. Bd. VI, S. 443) übergeführt (E., P., *B.* 45, 1008). Wird nach Verfütterung an Hunde im Harn teilweise als 4-Oxy-phenylessigsäure ausgeschieden (EWINS, LAIDLAW, *C.* 1911 I, 30; GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* 72, 328). Tyramin wird durch überlebende Kaninchenleber (GU., LÖ., *Bio. Z.* 72, 332) oder Hundeleber (LÖFFLER, *Bio. Z.* 85, 288) in 4-Oxy-phenylessigsäure übergeführt; beim Durchströmen der Kaninchenleber wurden daneben geringe Mengen Tyrosol isoliert (GU., LÖ.); der abgespaltene Ammoniak wird in Harnstoff verwandelt (LÖ.). Verhalten gegen weitere isolierte Organe: EW., LAI. — Über die physiologische und pharmakologische Wirkung des Tyramins s. A. HEFFTER; vgl. ferner IWAO, *Bio. Z.* 59, 438. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + konz. Salzsäure). F: 266—268° (WEINHAGEN, *Biochem. J.* 11, 276), 269° (unkorr.) (SASAKI, *J. biol. Chem.* 32, 531), 280° (korr.) (KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* 39, 589). — $HgC_8H_{10}ON$. *B.* Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Mercurichlorid in Natronlauge (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279957; *C.* 1914 II, 1334; *Frdl.* 12, 853). Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in verd. Säuren, löslich in konz. Salzsäure und Natronlauge. — $3\,C_8H_{11}ON + H_3PO_4 + 12\,WO_3$. Orangerote Oktaeder. Löslichkeit in Wasser, Alkohol, unverdünntem und wäßrigem Aceton: DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 16, 22.

β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin, 4-Methoxy-β-phenäthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 626). B.* Beim Erhitzen von 1^2-Chlor-4-methoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Ammoniak auf 100° (AGFA, D. R. P. 234795; *C.* 1911 I, 1769; *Frdl.* 10, 1232). {Aus 4-Methoxy-phenylacetaldoxim .... *B.* 42, 4782}; BAYER & Co., D. R. P. 230043; *C.* 1911 I, 360; *Frdl.* 10, 1228). Beim Behandeln von β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-amid mit Natriumhypochlorit (B. & Co., D. R. P. 233551; *C.* 1911 I, 1334; *Frdl.* 10, 1231) oder mit Kaliumhypobromit bei 55° (WALPOLE, *Soc.* 97, 942). — Kp_{20}: 138—142° (W.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 100° ein Gemisch

von quartärem Salz und primärer, sekundärer und tertiärer Base (ROSENMUND, *B.* **43**, 309). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 210° (B. & Co.). Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (B. & Co., D. R. P. 230043).

Methyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-amin, N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_9H_{13}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-N-acetyl-4-oxy-β-phenäthylamin oder N-Methyl-N-benzolsulfonyl-4-oxy-β-phenäthylamin oder den Methyläthern dieser Verbindungen mit konz. Salzsäure auf 170° (WALPOLE, *Soc.* **97**, 944, 947). Beim Erhitzen von N-Methyl-dl-tyrosin auf ca. 250° (WINTERSTEIN, *H.* **105**, 23). Aus Ratanhin (N-Methyl-l-tyrosin) bei der trocknen Destillation (BLAU, *H.* **58**, 154; GOLDSCHMIEDT, *M.* **34**, 662; WI., *C.* **1919** III, 616) oder bei der Einw. von faulendem Pankreas (WI.). — Prismen (aus Alkohol), Blättchen (aus Benzol). F: 128—129° (Zers.) (G.), 130° (WAL.). Kp_6: 183—185° (WAL.). Schwer löslich in Wasser (WAL.; G.). Leicht löslich in verd. Säuren und Natronlauge (WAL.). — Liefert ein Pikrolonat vom Schmelzpunkt 234—235° (WAL.). — Wird nach Verfütterung an Hunde teilweise als 4-Oxy-phenylessigsäure im Harn ausgeschieden (EWINS, LAIDLAW, *C.* **1911** I, 30). Verhalten bei der Durchströmung isolierter Organe: E., L. Wirkt blutdrucksteigernd (BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; LOEWI s. GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 389), jedoch schwächer als Tyramin (WI., *H.* **105**, 24). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 146—147° (Zers.) (G.), 147° (WI.), 148,5° (WAL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WAL.). — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 205° (BLAU, *H.* **58**, 154; WI.), 205° (korr.; Zers.) (WAL.), 205—206° (korr.; Zers.) (G.). — Pikrat. F: 149° (WALPOLE, *Soc.* **97**, 946). — Saures Oxalat. Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (unkorr.; Zers.) (WAL.). Sehr wenig löslich in absol. Alkohol.

Dimethyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-amin, N.N-Dimethyl-4-oxy-β-phenäthylamin, Hordenin, Anhalin $C_{10}H_{15}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 626)*. *V.* Hordeningehalt von Gerstenkeimlingen: TORQUATI, *C.* **1911** I, 166. Findet sich in Anhalonium fissuratum (HEFFTER, *B.* **27**, 2976; vgl. SPÄTH, *M.* **40**, 138; **42**, 263). *B.* Durch Erhitzen von 1[2]-Chlor-4-oxy-1-äthyl-benzol mit 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung im Rohr auf 100° (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* **45**, 2437). Man erhitzt 4-Methoxy-β-phenäthylamin mit Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 100°, filtriert das entstandene Hordenin-methyläther-jodmethylat ab, entfernt aus dem Filtrat die primäre und sekundäre Base durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und kocht den so erhaltenen Hordenin-methyläther mit Jodwasserstoffsäure (ROSENMUND, *B.* **43**, 309). Aus Hordenin-jodmethylat oder -chlormethylat durch Destillation unter vermindertem Druck (BAYER & Co., D. R. P. 233069; *C.* **1911** I, 1263; *Frdl.* **10**, 1229). Beim Erhitzen von ω-Dimethylamino-4-oxy-acetophenon-hydrojodid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 125° (VOSWINKEL, *B.* **45**, 1006; D. R. P. 248385; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 1009). — Zur *Darst.* aus Malzkeimen vgl. EHRLICH, *Bio. Z.* **75**, 427; TORQUATI, *C.* **1911** I, 166. — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 118° (E., P.; B. & Co.; V.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, schwer in kaltem Wasser (HEFFTER, *B.* **27**, 2976). — Hordenin wird durch Hefe oder den Schimmelpilz Oidium lactis in Tyrosol (Ergw. Bd. VI, S. 443) übergeführt (EHRLICH, *Bio. Z.* **75**, 428). Erscheint nach Verfütterung an Hunde im Harn teilweise als 4-Oxy-phenylessigsäure (EWINS, LAIDLAW, *C.* **1911** I, 30). Verhalten bei der Durchströmung überlebender Organe: Ew., L. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 58; vgl. a. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1288. — Hordenin gibt mit einer Lösung von Titandioxyd in konz. Schwefelsäure eine dunkelorangerote Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **19**, 310). Die Lösung des Sulfats in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure eine grüne Färbung, die beim Erwärmen rotviolett und schließlich braun wird (SPÄTH, *M.* **40**, 139). Beim Erwärmen des Sulfats mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Färbung, die durch überschüssige Kalilauge in Orangerot übergeht (HEFFTER, *B.* **27**, 2976; SP.). — Bestimmung in keimender Gerste durch Extraktion mit Weinsäure: TORQUATI, *C.* **1911** I, 166. — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. F: 175° (BAYER & Co., D. R. P. 233069; *C.* **1911** I, 1263; *Frdl.* **10**, 1229). — $2C_{10}H_{15}ON + H_2SO_4 + 2H_2O$. Tafeln. F: 197° (HEFFTER, *B.* **27**, 2976); die bei 100° getrocknete Substanz schmilzt bei 205° (SPÄTH, *M.* **40**, 139). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (H.). — Neutrales Oxalat $2C_{10}H_{15}ON + C_2H_2O_4$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.).

Dimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-amin, N.N-Dimethyl-4-methoxy-β-phenäthylamin, Hordeninmethyläther $C_{11}H_{17}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1[2]-Chlor-4-methoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Dimethylamin-Lösung auf 100° (AGFA, D. R. P. 234795; *C.* **1911** I, 1769; *Frdl.* **10**, 1232).

Dimethyl-[β-(4-acetoxy-phenyl)-äthyl]-amin, N.N-Dimethyl-4-acetoxy-β-phenäthylamin. Acetylhordenin $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 626)*.

Kp_{12}: 175—176° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 175). D^{0}: 1,037. — $C_{12}H_{17}O_2N + HI$. F: 177—178°.

Dimethyl-{β-[4-(4-nitro-benzoyloxy)-phenyl]-äthyl}-amin, N.N-Dimethyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-β-phenäthylamin, [4-Nitro-benzoyl]-hordenin $C_{17}H_{18}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Schütteln von Hordenin mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Äther in Gegenwart von verd. Alkali (v. BRAUN, *B.* **47**, 504). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 89—90°. Sehr wenig löslich in Petroläther. — Hydrochlorid. F: 228°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 219°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Trimethyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Hordenin-hydroxymethylat $C_{11}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 627)*. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Methyljodid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BAYER & Co., D. R. P. 233069; *C.* **1911** I, 1263; *Frdl.* **10**, 1229), beim Erwärmen von N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin mit Methyljodid in Methanol (WALPOLE, *Soc.* **97**, 945) sowie beim Kochen von Trimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumjodid mit Jodwasserstoffsäure (ROSENMUND, *B.* **43**, 310). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Ro.). — Gibt mit Methyljodid Trimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumjodid (Ro.). Chlorid und Jodid liefern bei der Destillation unter vermindertem Druck Hordenin (B. & Co.). — Chlorid $C_{11}H_{18}ON \cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid oder Bleichlorid (B. & Co.). F: 285° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{11}H_{18}ON \cdot I$. F: 229° (WA.), 229—230° (Ro.), 230° (B. & Co.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Ro.). Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28.

Trimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Hordenin-methyläther-hydroxymethylat $C_{12}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 627)*. — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin oder Trimethyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd beim Behandeln mit Methyljodid (ROSENMUND, *B.* **43**, 311). Schmilzt wasserhaltig bei 96—97°, wasserfrei bei 206°. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Hordeninjodmethylat.

Trimethyl-[β-(4-acetoxy-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Acetylhordenin-hydroxymethylat $C_{13}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}O_2N \cdot I$. *B.* Aus Acetylhordenin und Methyljodid (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 175). — F: 273°.

Trimethyl-{β-[4-(4-nitro-benzoyloxy)-phenyl]-äthyl}-ammoniumhydroxyd, [4-Nitro-benzoyl]-hordenin-hydroxymethylat $C_{18}H_{22}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{21}O_4N_2 \cdot I$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-4-[4-nitro-benzoyloxy]-β-phenäthylamin und Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **47**, 504). — Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Äthyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-amin, N-Äthyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt N-Benzolsulfonyl-4-methoxy-β-phenäthylamin mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge und erhitzt das Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure auf 170° (WALPOLE, *Soc.* **97**, 948). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (W.). Kp_9: 185—187° (W.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — Liefert ein bei 216° (Zers.) schmelzendes Pikrolonat (W.). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Schwach rosa Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 184—185° (W.). — Saures Oxalat. Tafeln (aus Alkohol). F: 245° (Zers.) (W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N-Benzyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von N-Benzal-4-oxy-β-phenäthylamin mit Natriumamalgam in Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259193, 259874; *C.* **1913** I, 1845, 1943; *Frdl.* **11**, 1011, 1012). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, in Alkohol und Benzol in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. — Gibt in alkal. Lösung mit Jod N-Benzyl-x.x-dijod-4-oxy-β-phenäthylamin (H.-LA R., D. R. P. 259193). — Hydrochlorid. F: 216°. Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser.

N-[2-Oxy-benzyl]-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Oxy-benzal]-4-oxy-β-phenäthylamin mit Natriumamalgam in Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259874; *C.* **1913** I, 1943; *Frdl.* **11**, 1011). — Nadeln. F: 115°.

N-Benzal-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Benzaldehyd in wäßr. Lösung (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259193, 259874; *C.* **1913** I, 1845, 1943; *Frdl.* **11**, 1011, 1012). — F: 148°.

N-Salicylal-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Salicylaldehyd in wäßr. Lösung (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259874; *C.* **1913** I, 1943; *Frdl.* **11**, 1012). — Gelbe Nadeln. F: 145°.

N-[3.4-Dimethoxy-benzal]-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{17}H_{19}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Veratrumaldehyd in wäßr. Lösung (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259874; *C.* 1913 I, 1943; *Frdl.* 11, 1012). — F: 114°.

N-Chloracetyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{12}O_2NCl = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxy-β-phenäthylamin mit Chloracetylchlorid und verd. Natronlauge (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 51, 371; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 281912; *C.* 1915 I, 408; *Frdl.* 12, 786). — Krystalle. F: 109°. Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (GU.; H.-LA R.).

N-Acetyl-4-methoxy-β-phenäthylamin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-β-phenäthylamin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WALPOLE, *Soc.* 97, 943). — Öl. Kp_{15}: 195—200°. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol, Äther, Benzol und Xylol in allen Verhältnissen mischbar.

N-Methyl-N-acetyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{11}H_{15}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der nachfolgenden Verbindung mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (WALPOLE, *Soc.* 97, 943). — Spieße (aus Wasser), Tafeln (aus Methanol, Alkohol oder Essigester). F: 142°. Leicht löslich in verd. Natronlauge.

N-Methyl-N-acetyl-4-methoxy-β-phenäthylamin $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht N-Acetyl-4-methoxy-β-phenäthylamin mit Natrium in Xylol und behandelt die Reaktionslösung mit Methyljodid (WALPOLE, *Soc.* 97, 943). — Krystalle. Kp_{18}: 205—208°.

N-[dl-α-Brom-propionyl]-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{11}H_{14}O_2NBr = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-β-phenäthylamin mit dl-α-Brom-propionylchlorid und verd. Natronlauge (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 51, 373; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 281912; *C.* 1915 I, 408; *Frdl.* 12, 786), neben geringen Mengen O.N-Bis-[dl-α-brom-propionyl]-4-oxy-β-phenäthylamin (v. BRAUN, BAHN, MÜNCH, *B.* 62, 2769). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 122° (v. BR., B., M.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (G.; H.-LA R.).

N-Methyl-N-benzoyl-4-benzoyloxy-β-phenäthylamin $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (WALPOLE, *Soc.* 97, 946). — Prismen (aus Petroläther). F: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

N-Glycyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Chloracetyl-4-oxy-β-phenäthylamin mit konz. Ammoniak (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 51, 372; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 281912; *C.* 1915 I, 408; *Frdl.* 12, 786). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme, sehr schwer in Äther. — Pharmakologisches Verhalten: G., *Bio. Z.* 51, 375. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Ist sehr hygroskopisch. Leicht löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in Äther.

N-dl-Alanyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{11}H_{16}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von konz. Ammoniak auf N-[dl-α-Brom-propionyl]-4-oxy-β-phenäthylamin (GUGGENHEIM, *Bio. Z.* 51, 373; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 281912; *C.* 1915 I, 408; *Frdl.* 12, 786). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

N-Benzolsulfonyl-4-methoxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}O_3NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von 4-Methoxy-β-phenäthylamin mit Benzolsulfochlorid und verd. Kalilauge in Benzol (WALPOLE, *Soc.* 97, 946). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: 79—80°. — Beim Erhitzen mit Methyljodid und Natronlauge erhält man ein Öl, das beim Verseifen mit konz. Salzsäure bei 130—150° N-Benzolsulfonyl-N-methyl-4-oxy-β-phenäthylamin und wenig N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin liefert; verseift man bei 170°, so entsteht N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin als Hauptprodukt.

N-Benzolsulfonyl-N-methyl-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{17}O_3NS = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt N-Benzolsulfonyl-4-methoxy-β-phenäthylamin mit Methyljodid und Natronlauge und verseift das entstandene Öl mit konz. Salzsäure bei 130° bis 150° (WALPOLE, *Soc.* 97, 947). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 133,5°. — Liefert bei weiterer Verseifung mit konz. Salzsäure N-Methyl-4-oxy-phenäthylamin.

x.x-Dijod-4-oxy-β-phenäthylamin $C_8H_9ONI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-β-phenäthylamin und Jod in schwach alkalischer Lösung (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259193; *C.* 1913 I, 1845; *Frdl.* 11, 1012). — Fast farblose Nadeln. F: 189—190°

(Zers.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Alkohol. — Hydrochlorid und Hydrojodid sind sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

N-Benzyl-x.x-dijod-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ONI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Jod auf die alkal. Lösung von N-Benzyl-4-oxy-β-phenäthylamin (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259193; *C.* 1913 I, 1845; *Frdl.* 11, 1013). — Gelbliche Nadeln. F: 159—160° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

β-[4-Mercapto-phenyl]-äthylamin, 4-Mercapto-β-phenäthylamin $C_8H_{11}NS = HS\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von Bis-[4-(β-amino-äthyl)-phenyl]-disulfid mit Zinn in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KING, *Soc.* 107, 229). — Blättchen (aus Wasser). F: 216—217° (korr.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Sodalösung, leicht löslich in Natronlauge. — Physiologische Wirkung: K., *Soc.* 107, 225. — Gibt in konz. Schwefelsäure bei 200° eine purpurrote Färbung. — $C_8H_{11}NS + HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure oder absol. Alkohol). F: 231,5—233° (korr.). Leicht löslich in Methanol. — Pikrat $C_8H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus 50%/igem Alkohol). F: 156,5—157,5° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol.

Bis-[4-(β-amino-äthyl)-phenyl]-disulfid $C_{16}H_{20}N_2S_2 = [H_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[4-(β-benzamino-äthyl)-phenyl]-disulfid mit 20%/igiger Salzsäure unter Druck auf 150° (KING, *Soc.* 107, 228). — Fast farbloses Öl. Löslich in Äther und Chloroform. — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man β-[4-Mercapto-phenyl]-äthylamin. — $C_{16}H_{20}N_2S_2 + 2HCl$. Mikroskopische Blättchen (aus 5%/iger Salzsäure). F: 339,5—340,5° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr wenig löslich in 10%/iger Salzsäure. Gibt in konz. Schwefelsäure bei 200° eine purpurrote Färbung. — Sulfat. Blättchen (aus Wasser).

N-[β-(4-Mercapto-phenyl)-äthyl]-benzamid, N-Benzoyl-4-mercapto-β-phenäthylamin $C_{15}H_{15}ONS = HS\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-1²-benzamino-1-äthyl-benzol in verd. Salzsäure, setzt das Diazoniumsalz in verd. Sodalösung bei 70° mit Kaliumxanthogenat um und kocht den entstandenen Äthylxanthogen-[4-(β-benzamino-äthyl)-phenylester] mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KING, *Soc.* 107, 226). — Mikroskopische Nadeln. F: 133—136°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Wird sehr leicht (z. B. durch Einw. von Luft, auch schon beim Umkrystallisieren) zu Bis-[4-(β-benzamino-äthyl)-phenyl]-disulfid oxydiert. — Gibt in konz. Schwefelsäure bei 200° eine purpurrote Färbung.

Bis-[4-(β-benzamino-äthyl)-phenyl]-disulfid $C_{30}H_{28}O_2N_2S_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot S-]_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Benzoyl-4-mercapto-β-phenäthylamin mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge (KING, *Soc.* 107, 227). — Nadeln (aus Eisessig). F: 199—201° (korr.). Sehr wenig löslich in kalten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Methanol, Alkohol, Chloroform und Eisessig in der Siedehitze. — Gibt in konz. Schwefelsäure bei 200° eine purpurrote Färbung.

4. *Aminoderivate des 1¹-Oxy-1-äthyl-benzols (Methylphenylcarbinols)* $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

Aminomethyl-phenyl-carbinol (1²-Amino-1¹-oxy-1-äthyl-benzol).

Aminomethyl-phenyl-carbinol, β-Oxy-β-phenyl-äthylamin, β-Amino-α-phenyl-äthylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (*S. 629*). *B.* Bei der Reduktion von Nitromethyl-phenyl-carbinol mit Natriumamalgam oder Aluminiumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure oder verd. Alkohol (ROSENMUND, *B.* 46, 1045; D. R. P. 244321; *C.* 1912 I, 961; *Frdl.* 10, 1234). {Aus Benzaldehydcyanhydrin .... Natriumamalgam .... D. R. P. 193634; *C.* 1908 I, 430}; WOLFHEIM, *B.* 47, 1444; HESS, UIBRIG, *B.* 48, 1984). Man hydriert ein Gemisch von chlorwasserstoffsaurem und bromwasserstoffsaurem ω-Amino-acetophenon mit 1 Mol Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder besser Palladium-Kohle; die freie Base erhält man beim Umsetzen des Hydrochlorids mit Natriumäthylat in Alkohol (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 185). — Nadeln (aus Alkohol-Äther + Petroläther). F: ca. 40° (M., TH.), 30—35° (H., UI.). Kp_{17}: 160° (H., UI.). Sehr leicht löslich in Wasser (M., TH.). — Zieht begierig Kohlendioxyd aus der Luft an (M., TH.; W.). Ist ziemlich beständig gegen Säuren und Alkalien (M., TH.). Gibt in alkoh. Lösung mit Chloressigsäureäthylester 1.4-Bis-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-2.5-dioxo-piperazin, mit Dichloressigsäureäthylester β-Dichlor-acetamino-α-phenyl-äthylalkohol (M., TH.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.*

1911 I, 28. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton oder Eisessig). Sintert bei 136°; F: 211° (M., TH.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die wäßr. Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung einen blauen krystallinischen Niederschlag. — Hydrojodid. Tafeln (aus Essigester). F: 121° (W.). — Carbonat. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (M., TH.). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 157—158,5° (W.).

Methyläther, β-Methoxy-β-phenyl-äthylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1²-Nitro-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (ROSENMUND, *B.* **46**, 1046; D. R. P. 244321; *C.* **1912** I, 961; *Frdl.* **10**, 1234). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 158—159°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Äthyläther, β-Äthoxy-β-phenyl-äthylamin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1²-Chlor-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 90°, neben Bis-[β-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-amin (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 79). — Kp: 228—230°; Kp_{30}: 125°. Riecht eigentümlich. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an.

β-Benzoyloxy-β-phenyl-äthylamin, Benzoesäure-[β-amino-α-phenyl-äthylester], [Aminomethyl-phenyl-carbin]-benzoat $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 629)*. Der Artikel des *Hptw.* ist zu streichen. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von α-Chlor-β-benzamino-α-phenyl-äthan mit 90%igem Alkohol (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1447). — Die freie Base ist unbeständig; beim Behandeln des Hydrochlorids mit Alkali oder Ammoniak erhält man ein Öl, das beim Reiben zu β-Benzamino-α-phenyl-äthylalkohol erstarrt. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich bei 192—194°. — $2C_{15}H_{15}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Rötliche Nadeln. Verkohlt oberhalb 140°. — Pikrat. Citronengelbe Sternchen (aus Alkohol). F: 166,5—167,5°.

[β-Amino-α-phenyl-äthyl]-schwefelsäure $C_8H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-β-phenyl-äthylamin-hydrochlorid mit Silbersulfat in wäßr. Lösung (WOLFHEIM, *B.* **47**, 1452). — Federförmige Krystalle (aus Wasser). F: 268,5° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr wenig in anderen Lösungsmitteln. Löslich in Sodalösung und Alkalien. — Gibt keine Fällung mit Bariumchlorid.

Methyl-[β-methoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1²-Brom-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit Methylamin in Benzol auf 100° (MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 603). — Kp_{23}: 105—106°. — Physiologische Wirkung: M., *Bl.* [4] **25**, 607. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 189° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Dimethylaminomethyl-phenyl-carbinol, Dimethyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-amin, β-Dimethylamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 629)*. *B.* Beim Behandeln von Jodmethyl-phenyl-carbinol, β-Jod-β-phenyl-äthylalkohol oder Styroloxyd mit überschüssigem Dimethylamin in Benzol in der Kälte (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 974). — Kp_{15}: 132—133°. D_4^0: 1,019—1,021. — Gibt mit Chloressigsäureäthylester in Benzol 6-Oxo-4-methyl-2-phenyl-tetrahydro-oxazin-(1.4)-chlormethylat (Syst. No. 4278). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 147°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in siedendem Aceton. — Pikrat. Prismen. Erweicht bei 35°; schmilzt gegen 48°.

Dimethyl-[β-methoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1²-Jod-1¹-methoxy-1-äthyl-benzol mit Dimethylamin in Benzol im geschlossenen Rohr (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 977). — Kp: 229—230°; Kp_{15}: gegen 105—107°. D_4^0: 1,0013. — $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 228°. — Hydrojodid. Krystalle (aus Wasser). F: 205°.

Dimethyl-[β-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{12}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1²-Chlor-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol oder 1²-Jod-1¹-äthoxy-1-äthyl-benzol mit Dimethylamin in Benzol-Lösung im geschlossenen Rohr (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 978). — Kp: 229—230°; Kp_{19}: 118—119°. D_4^0: 0,9623. — Hydrochlorid. F: 134°. — Hydrojodid. F: 153°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyl-[β-acetoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von β-Dimethylamino-α-phenyl-äthylalkohol mit Essigsäureanhydrid (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 175). — Kp_{15}: 135—140°.

Trimethyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Jodmethyl-phenyl-carbinol mit Trimethylamin in Benzol im geschlossenen Rohr auf 100° (TIFFENEAU, FOURNEAU,

Bl. [4] 15, 277) oder beim Behandeln von Dimethylaminomethyl-phenyl-carbinol mit Methyljodid (T., F., *Bl.* [4] 13, 977). — Chlorid $C_{11}H_{18}ON\cdot Cl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 199—200° (T., F., *Bl.* [4] 13, 977). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Jodid $C_{11}H_{18}ON\cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 225° (MAQUENNEscher Block) (T., F., *Bl.* [4] 13, 977). — Chloraurat. Nadeln. F: 160° (MAQUENNEscher Block) (T., F., *Bl.* [4] 13, 977). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Pikrat. Nadeln. F: 195° (T., F., *Bl.* [4] 13, 977). Schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

Trimethyl-[β-methoxy-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}ON\cdot I$. *B.* Aus Dimethyl-[β-methoxy-β-phenyl-äthyl]-amin und Methyljodid (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 13, 978). F: 180°. Löslich in siedendem Alkohol.

Trimethyl-[β-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}ON\cdot I$. F: 157° (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 13, 978).

Trimethyl-[β-acetoxy-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{20}O_2N\cdot I$. F: 194° (TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 175).

Diäthyl-[β-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{14}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1[2]-Chlor-1[1]-äthoxy-1-äthyl-benzol mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr bis auf 128° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* 47, 79). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{10}: 124—125°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Dimethyl-benzyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{22}ON\cdot I$. *B.* In geringerer Menge neben Acetophenon beim Behandeln von Jodmethyl-phenyl-carbinol mit Dimethylbenzylamin bei Zimmertemperatur (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] 15, 278). — Tafeln (aus Wasser). F: 198° (MAQUENNEscher Block). Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

Bis-[β-äthoxy-β-phenyl-äthyl]-amin $C_{20}H_{27}O_2N = [C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Beim Erhitzen von 1[2]-Chlor-1[1]-äthoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 90°, neben β-Äthoxy-β-phenyl-äthylamin (HOUBEN, FÜHRER, *B.* 47, 80). — Kp_{10}: 210—213°. Riecht nur schwach.

Formaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Formamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Bei der Reduktion von ω-Formamino-acetophenon mit 3°/₀igem Natriumamalgam in Alkohol + Ameisensäure bei 60—70° (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2390). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Toluol Isochinolin.

Acetaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Acetamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von ω-Acetamino-acetophenon mit 3°/₀igem Natriumamalgam in absol. Alkohol bei Gegenwart von Eisessig (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2389; WOLFHEIM, *B.* 47, 1443). Beim Behandeln von Aminomethyl-phenyl-carbinol-hydrochlorid mit Essigsäureanhydrid und Natriumdicarbonat in Wasser (W.). — Krystallisiert nach P., G. in Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 104°, nach W. in Oktaedern (aus Wasser + wenig Alkohol) oder Blättchen (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 122,5—123°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser (P., G.); leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Benzol, sehr schwer in Äther (W.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° β-Chlor-β-phenyl-äthylamin-hydrochlorid (W.). Beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol erhält man 1-Methyl-isochinolin (P., G.).

Chloracetaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Chloracetamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_{10}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Aminomethyl-phenyl-carbinol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 431). — Platten (aus Chloroform). F: 109—109,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Wasser und Chloroform in der Wärme, sehr schwer in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

Dichloracetaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Dichloracetamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Aminomethyl-phenyl-carbinol und Dichloressigsäureäthylester in Alkohol (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 189). — Blättchen (aus 33°/₀igem Alkohol). F: 91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien.

Benzaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Benzamino-α-phenyl-äthylalkohol $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem

Aminomethyl-phenyl-carbinol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KOLSHORN, *B.* 37, 2484). Bei der Einw. von Ammoniak oder Alkalilauge auf das Hydrochlorid des β-Benzoyl-oxy-β-phenyl-äthylamins (WOLFHEIM, *B.* 47, 1447). Durch Reduktion von ω-Benzamino-acetophenon mit Natriumamalgam in neutraler alkoholischer Lösung (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2388; W., *B.* 47, 1441). — Krystalle (aus Wasser), Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 144—145,5° (K.), 145° (P., G.), 146° (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 187), 147° (ROSENMUND, *B.* 46, 1046), 148—149,5° (W.). Leicht löslich in heißem Essigester, sehr wenig in Äther und Ligroin (W., *B.* 47, 1441). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad α-Chlor-β-benzamino-α-phenyl-äthan (W., *B.* 47, 1441). Beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol entsteht 1-Phenyl-isochinolin (P., G.).

N-Benzoyl-β-acetoxy-β-phenyl-äthylamin, N-[β-Acetoxy-β-phenyl-äthyl]-benzamid $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzamino-α-phenyl-äthylalkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 187). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112—113°.

Phenacetaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Phenacetamino-α-phenyl-äthyl-alkohol $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ *(S. 629)*. *B.* Man reduziert ω-Phenacetamino-acetophenon mit 3%igem Natriumamalgam bei 60—70° in neutraler alkoholischer Lösung (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2386). — Nadeln (aus Wasser). F: 123°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Chloroform, Aceton und Essigester, sehr schwer in Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Phosphorpentoxyd in Xylol 1-Benzyl-isochinolin.

Cyanacetaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Cyanacetamino-α-phenyl-äthyl-alkohol $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von Amino-methyl-phenyl-carbinol mit Cyanessigester in Alkohol (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 189). — Nadeln (aus Wasser). F: 111°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, schwerer in Toluol, unlöslich in Äther.

Carbäthoxyaminomethyl-phenyl-carbinol, β-Carbäthoxyamino-α-phenyl-äthyl-alkohol $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Aminomethyl-phenyl-carbinol in Sodalösung (HESS, UIBRIG, *B.* 48, 1985) oder auf dessen Hydrochlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 188). Bei der Reduktion von ω-Carbäthoxyamino-acetophenon mit Natriumamalgam in neutraler alkoholischer Lösung bei 60—70° (M., HAHN, *B.* 44, 1546). — Schuppen (aus Essigester), Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 86° (HESS, UI.), 87—88° (M., TH.). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung im geschlossenen Rohr auf 140—145° Methyl-phenacyl-carbamidsäureäthylester $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$[1]) (HESS, UI.).

[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Aminomethyl-phenyl-carbinols und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 188). — Krystalle (aus Wasser). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther und Toluol.

5. *Aminoderivate des 1²-Oxy-1-äthyl-benzols (β-Phenyl-äthylalkohols)* $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Amino-benzylcarbinol, β-[4-Amino-phenyl]-äthylalkohol $C_8H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von β-[4-Nitro-phenyl]-äthylalkohol mit Zinn und rauchender Salzsäure (EHRLICH, PISTSCHIMUKA, *B.* 45, 2433). — $C_8H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton, Chloroform und Ligroin. Die Lösungen in Wasser und Alkohol werden beim Aufbewahren braun.

β-Oxy-α-phenyl-äthylamin, β-Amino-β-phenyl-äthylalkohol $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben dl-α-Phenäthylamin bei der Reduktion von ω-Oxy-acetophenon-oxim mit Natriumamalgam in Alkohol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 47, 1867) oder besser in wäßr. Aluminiumsulfat-Lösung oder in Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 90, 137). — Krystalle. Schmilzt zwischen 50 und 60° (K., SCH.). Kp: 261° (K., SCH.). — Beim Kochen des Hydrochlorids mit Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht β-Chlor-α-phenyl-äthylamin (G., C.). — $C_8H_{11}ON$

---

[1]) Für diese Verbindung kommt auch die Konstitution $\underset{\text{O}\text{————}\text{CH}_2}{C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}$ in Betracht; vgl. S. 373 Anm. sowie Ergw. Bd. III/IV, S. 450 Anm.

+ HCl. Krystallkörner und Blätter (aus Alkohol + Essigester). Schmilzt bei 137—138° zu einer trüben Flüssigkeit, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei ca. 148° (G., C.); F: 146—147° (K., SCH.). — Pikrat. Prismen (aus Wasser). F: 207° (G., C.).

β-Benzoyloxy-α-phenyl-äthylamin, Benzoesäure-[β-amino-β-phenyl-äthylester] $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von β-Chlor-α-benzamino-α-phenyl-äthan mit Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* 47, 1870). — Öl. — Geht beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien in N-Benzoyl-β-oxy-α-phenyl-äthylamin über. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 205—205,5°. — Pikrat $C_{15}H_{15}O_2N + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Nadeln. F: 188—189°.

Dimethyl-[β-oxy-α-phenyl-äthyl]-amin, β-Dimethylamino-β-phenyl-äthylalkohol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von α-Dimethylamino-phenylessigsäureäthylester mit Natrium und absol. Alkohol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 979). — Zähe Flüssigkeit. Kp: 248—250°; Kp_{15}: 135—138°. Krystallisiert beim Kühlen mit einer Kältemischung. — Gibt mit Chloressigsäureäthylester in Benzol 4-Methyl-6-oxo-3-phenyl-tetrahydro-oxazin-(1.4)-chlormethylat (Syst. No. 4278). — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 114°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton. — Chloraurat. Unbeständige Täfelchen. Schmilzt unscharf gegen 110°. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Pikrat. Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 110—128°, verflüssigt sich sofort beim Eintauchen in ein auf 115° erwärmtes Bad.

Dimethyl-[β-benzoyloxy-α-phenyl-äthyl]-amin, Benzoesäure-[β-dimethylamino-β-phenyl-äthylester] $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Dimethylamino-β-phenyl-äthylalkohol und Benzoylchlorid in Benzol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 980). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Schmeckt brennend. Wirkt anästhetisch.

Trimethyl-[β-oxy-α-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Trimethyl-[α-oxymethyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von β-Jod-β-phenyl-äthylalkohol mit Trimethylamin in Benzol (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **15**, 279) oder von β-Dimethylamino-β-phenyl-äthylalkohol mit Methyljodid (T., F., *Bl.* [4] **13**, 980). — Chlorid. Äußerst hygroskopische Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 152° (T., F., *Bl.* [4] **15**, 280). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton (T., F., *Bl.* [4] **13**, 980; **15**, 280). — Jodid. Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton; wird aus den Lösungen durch Essigester oder Äther als Sirup gefällt (T., F., *Bl.* [4] **13**, 980). — Chloraurat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton (T., F., *Bl.* [4] **13**, 980; **15**, 280). — Pikrat. Prismen. F: 165° (MAQUENNEscher Block) (T., F., *Bl.* [4] **13**, 981). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Dimethyl-benzyl-[β-oxy-α-phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethyl-benzyl-[α-oxymethyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus β-Jod-β-phenyl-äthylalkohol und Dimethylbenzylamin (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **15**, 280). — Chlorid. Rhomboeder (aus Aceton). F: 168° (T., F.). — Jodid $C_{17}H_{22}ON\cdot I$. Rhomboeder (aus Aceton). F: 142° (MAQUENNEscher Block). Löslich in 40 Tln. heißem Wasser (T., F.).

β-Dichloracetamino-β-phenyl-äthylalkohol, N-Dichloracetyl-β-oxy-α-phenyl-äthylamin $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CHCl_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-äthylalkohol und Dichloressigsäureäthylester in Alkohol (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 140). — Schuppen (aus 30%igem Alkohol).

β-Benzamino-β-phenyl-äthylalkohol, N-Benzoyl-β-oxy-α-phenyl-äthylamin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von β-Oxy-α-phenyl-äthylamin-hydrochlorid mit Benzoylchlorid und Kalilauge (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 139). Beim Erwärmen von β-Benzoyloxy-α-phenyl-äthylamin mit Ammoniak oder Alkalien (GABRIEL, COLMAN, *B.* 47, 1871). Beim Erhitzen von 2.4-Diphenyl-oxazolin (Syst. No. 4199) mit Wasser auf 100° (G., C.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154—154,5° (G., C.), 150° (K., SCH.).

N-Benzoyl-β-acetoxy-α-phenyl-äthylamin $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Benzamino-β-phenyl-äthylalkohol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

[β-Oxy-α-phenyl-äthyl]-harnstoff $C_9H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-äthylalkohol und Kaliumcyanat (KÖTZ, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **90**, 139). — F: 167,5°.

6. ***Aminoderivat des 3-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

5-Amino-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 5-Amino-vic.-o-xylenol[1]) $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-3-oxy-1.2-dimethyl-benzol in Alkohol mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von $Na_2S_2O_4$ (CROSSLEY, *Soc.* **103**, 2181). — Orangefarbene Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 179°. Leicht löslich in Aceton und Essigester, in Alkohol und Wasser in der Wärme.

7. ***Aminoderivate des 4-Oxy-1.2-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$.

5-Amino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 6-Amino-asymm.-o-xylenol[2]) $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 629)*. *B.* Man reduziert das Mono-phenylhydrazon des 4.5-Dimethyl-benzochinons-(1.2) (5-Benzolazo-4-oxy-o-xylol, Syst. No. 2114) in alkoh. Lösung mit $Na_2S_2O_4$ (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2498).

5-Acetamino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol, 6-Acetamino-asymm.-o-xylenol $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 5-Amino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol durch Behandeln mit Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Umsetzen mit 1 Mol Acetanhydrid in Pyridin (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2499). — Blättchen oder Täfelchen (aus Alkohol). F: 190,5—191°. Löslich in 10 Tln. heißem Alkohol, in 50 Tln. kaltem Alkohol. — Spaltet bei langem Erhitzen auf ca. 220° Wasser ab unter Bildung einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung vom Schmelzpunkt 93—94° [vielleicht 2.5.6-Trimethyl-benzoxazol, Syst. No. 4195]. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

5-Acetamino-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, O.N-Diacetyl-[6-amino-asymm.-o-xylenol] $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 5-Amino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol in einem Gemisch von 5 Tln. Acetanhydrid und 5 Tln. Pyridin (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2499). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Sublimiert zum Teil bei 121°; F: 156—157°. Löslich in ca. 4 Tln. heißem Alkohol und in 33 Tln. kaltem Alkohol. — Wird beim Auflösen in kalter verdünnter Natronlauge oder durch Kochen mit Wasser zur Monoacetyl-Verbindung (s. o.) verseift.

5-Diacetylamino-4-acetoxy-1.2-dimethyl-benzol, O.N.N-Triacetyl-[6-amino-asymm.-o-xylenol] $C_{14}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (DIEPOLDER, *B.* **44**, 2500). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin. F: 100,5—101,5°. Löst sich in der Kälte in 10 Tln., in der Wärme in weniger als 2 Tln. Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser die O.N-Diacetyl-Verbindung, beim Auflösen in Natronlauge die Monoacetyl-Verbindung (s. o.).

8. ***Aminoderivate des 1^1-Oxy-1.2-dimethyl-benzols (2-Methyl-benzylalkohols)*** $C_8H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Dimethylamino-2-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Dimethyl-m-toluidin mit überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3462). — Gelbes Öl. Kp_{10}: 138—142°. — Verbindet sich leicht mit Methyljodid. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 178°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°.

3-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-2-methyl-benzylester] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. F: 64° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3462). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

4-Diäthylamino-2-methyl-benzylalkohol $C_{12}H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthyl-m-toluidin mit überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3463). — Kp_9: 160—170°. Spaltet bei der Destillation Wasser und Formaldehyd ab. — Pikrat $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 100—103°. Schwer löslich in Alkohol.

2-Dimethylaminomethyl-benzylalkohol, Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Neben 2-Methyl-isoindolin bei der Destillation von 2.2-Dimethyl-isoindoliniumhydroxyd unter vermindertem Druck (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 105). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{12}: 130—132°. — Bräunt sich an der Luft. Liefert beim

[1]) Bezifferung der von „vic.-o-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 239.

[2]) Bezifferung der von „asymm.-o-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 240.

Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 70° eine Verbindung, die leicht in 2.2-Dimethyl-isoindoliniumchlorid übergeht. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. F: 168°. Leicht löslich in warmem Wasser.

Benzoesäure-[2-dimethylaminomethyl-benzylester], Dimethyl-[2-benzoyloxy-methyl-benzyl]-amin $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin mit Benzoylchlorid und Alkali (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 106). — Öl. — Pikrat $C_{17}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160°.

Trimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 106). — Chlorid $C_{11}H_{18}ON\cdot Cl$. F: 189°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhält sich physiologisch wie Cholinchlorid. — Jodid $C_{11}H_{18}ON\cdot I$. Weiße Masse (aus Alkohol + Äther). F: 148—149°. — Chloraurat. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 127°. Leicht löslich in warmem Wasser. — Chloroplatinat. Krystallmehl. F: 216°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

2-Methyläthylaminomethyl-benzylalkohol, Methyl-äthyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin $C_{11}H_{17}ON = (CH_3)(C_2H_5)N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-2-äthyl-isoindoliniumhydroxyd unter vermindertem Druck, neben 2-Methyl-isoindolin (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 104). — Wurde nicht rein dargestellt. Dickes Öl. Kp_{16}: 145—150°. — Färbt sich an der Luft gelb. — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 170°.

Dimethyl-allyl-[2-oxymethyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[2-oxymethyl-benzyl]-amin und Allyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, KÖHLER, *B.* **51**, 107). — Chlorid. Öl. Physiologische Wirkung: v. B., K. — Jodid $C_{13}H_{20}ON\cdot I$. Krystallmehl (aus Alkohol + Äther). F: 123°.

9. *Aminoderivate des 4-Oxy-1.3-dimethyl-benzols* $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Amino-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Amino-asymm.-m-xylenol[1]) $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 630)*. F: 134—135° (BAMBERGER, REBER, *B.* **46**, 808). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, nach kurzer Zeit einen braunen Niederschlag.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $H_2N\cdot$ (links), $\cdot CH_3$ (rechts), OH (unten)]

5-Amino-4-methoxy-1.3-dimethyl-benzol, 6-Amino-asymm.-m-xylenol-methyläther $C_9H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 630)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 277571; *C.* **1914** II, 741; *Frdl.* **12**, 342.

10. *Aminoderivate des 5-Oxy-1.3-dimethyl-benzols* $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Amino-symm.-m-xylenol[2]) $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 633)*. Gibt beim Behandeln mit Braunstein, Schwefelsäure und Wasserdampf 2.6-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1699 Anm. 3). — Physiologisches Verhalten: HEUBNER, *Ar. Pth.* **72**, 264. – Anwendung als photographischer Entwickler: MERCK, D. R. P. 223690; *C.* **1910** II, 428.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot NH_2$ und $\cdot CH_3$ (rechts), $HO\cdot$ (links)]

Verbindung $C_{18}H_{22}O_7NCl$. *B.* Ein Perchlorat, dem die nebenstehende Formel zuerteilt wird, entsteht durch Nitrieren von 5-Methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit Salpetersäure (D: 1,35) in Eisessig + konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Umsetzen mit Überchlorsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1485). Dunkelbraun. Löslich in Acetylentetrachlorid mit bläulichgrüner Farbe.

[Formel: $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(:O):C_6H_2(CH_3)_2:O<^{CH_3}_{ClO_4}$]

2-Acetamino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 4-Acetamino-symm.-m-xylenol $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Acetylieren von 2-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol (AGFA, D. R. P. 291499; *C.* **1916** I, 956; *Frdl.* **13**, 501). — Nadeln. F: 178—180°. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: AGFA.

4-Amino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Amino-symm.-m-xylenol $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenonoxim mit verd. Salzsäure (v. AUWERS, BORSCHE, *B.* **48**, 1710). — Nadeln (aus Benzol). F: 158—159°. Leicht

[Formel: Benzolring mit $CH_3\cdot$ (links), $\cdot CH_3$ und $\cdot NH_2$ (rechts), OH (unten)]

[1]) Bezifferung der von „asymm.-m-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 241.

[2]) Bezifferung der von „symm.-m-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 243.

löslich in Alkohol und Eisessig, in der Wärme in Wasser und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. — Bei der Oxydation durch Luft in alkal. Lösung entsteht eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 185° [1]) (v. Au., B., *B.* **48**, 1700, 1711). — $C_8H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 270—280° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens.

4-Acetamino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Acetamino-symm.-m-xylenol $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenonoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Behandeln des Reaktionsproduktes mit alkoh. Alkali oder durch Sättigen der Lösung in Eisessig + Acetanhydrid mit Chlorwasserstoff (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1709). — Schuppen (aus Wasser). F: 186° bis 187°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Benzin und Petroläther.

4-Acetamino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Acetamino-symm.-m-xylenol-methyläther $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenonoxim durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Äther oder durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1707). Beim Kochen von 4-Diacetylamino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali (v. Au., B.). — Prismen (aus Benzol) oder Nadeln (aus Wasser). F: 150,5°. In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin und Petroläther. — Wird von siedendem alkoholischem Alkali nur schwer angegriffen.

4-Diacetylamino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Diacetylamino-symm.-m-xylenol-methyläther $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Methoxy-2.4-dimethyl-acetophenonoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1707). — Nadeln (aus verd. Methanol oder Benzin). F: 80—81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Benzin und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit wäßrigem oder alkoholischem Alkali 4-Acetamino-5-methoxy-1.3-dimethyl-benzol.

4-Benzamino-5-oxy-1.3-dimethyl-benzol, 2-Benzamino-symm.-m-xylenol $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Benzoesäure-[2-nitro-3.5-dimethyl-phenylester] mit Zink und Eisessig (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1715). Durch gelindes Erwärmen von 4-Benzamino-5-benzoyloxy-1.3-dimethyl-benzol mit alkoh. Kalilauge (v. Au., B., *B.* **48**, 1711). — Krystalle (aus Methanol oder verd. Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

4-Benzamino-5-benzoyloxy-1.3-dimethyl-benzol, O.N-Dibenzoyl-[2-amino-symm.-m-xylenol] $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-symm.-m-xylenol mit Benzoylchlorid und Alkali (v. Auwers, Borsche, *B.* **48**, 1711). — Nadeln (aus Methanol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzin. — Bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Alkali entsteht die vorangehende Verbindung.

11. *Aminoderivate des 1^1-Oxy-1.3-dimethyl-benzols (3-Methyl-benzylalkohols)* $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Methylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Methyl-o-toluidin mit überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3059). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_8: 130—132°. — Chloroplatinat. Rotgelbe Krystalle. F: 173°. — Pikrat $C_9H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

$CH_2\cdot OH$ (oben), $\cdot CH_3$ (rechts), $NH\cdot CH_3$ (unten) am Benzolring

Polymerer Anhydro-[4-methylamino-3-methyl-benzylalkohol] $(C_9H_{11}N)_x = \left[CH_3\cdot C_6H_3 \begin{matrix} N\cdot CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right]_x$ (?). *B.* Durch Erhitzen von [4-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3058). — Amorph. Beginnt bei 70° zu sintern, schmilzt bei 76—80°. — Gibt beim Erwärmen mit Dimethylanilin in saurer Lösung 4-Methylamino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan.

4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man erhitzt Dimethyl-o-toluidin mit einem großen Überschuß von Formaldehyd in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2989). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{11}: 147° (v. Br., Kr.). Die Lösungen in Säuren sind farblos (v. Br., Kr.). — Wird durch Natrium und Alkohol nur schwer zu 4-Dimethylamino-m-xylol reduziert (v. Br.,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] als 3-Amino-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4)-[6-oxy-2.4-dimethyl-phenylimid]-(1) erkannt (v. Auwers, Borsche, Weller, *B.* **54**, 1291).

Kr.). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 6-Nitro-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol (v. Br., Kr., Aust, *B.* **46**, 3061). Wird bei 8-tägigem Erwärmen mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad zu ca. 5% in eine in Alkali lösliche Verbindung übergeführt (v. Br., *B.* **49**, 1106). — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 119° (v. Br., Kr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

[4-Dimethylamino-3-methyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Acetylchlorid in Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2990). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 156—158° (v. Br., Kr.). — Gibt mit Bromcyan [4-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat (v. Br., Kr., Aust, *B.* **46**, 3057). — Pikrat $C_{12}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 133° (v. Br., Kr.). Leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[4-dimethylamino-3-methyl-benzylester] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit 3-Nitro-benzoylchlorid (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2990). — F: 64°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{18}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 120°. Fast unlöslich in Alkohol.

[4-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)(CN)N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-3-methyl-benzyl]-acetat durch Einw. von Bromcyan (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3057). — Öl. Kp_{11}: 213—216°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° polymeren Anhydro-[4-methylamino-3-methylbenzylalkohol] (S. 246).

6-Nitro-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3061). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 64—65°; Kp_{11}: 204—208° (Zers.) (v. Br., Kr., Aust). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure erhält man 4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol und dimeren Anhydro-[6-amino-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol] (S. 249) (v. Br., *B.* **49**, 693).

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-dibenzylsulfid $C_{16}H_{20}N_2S = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2]_2S$. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin-hydrochlorid mit Formaldehyd und $Na_2S_2O_3$ in verd. Salzsäure (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 272292; *C.* **1914** I, 1386; *Frdl.* **11**, 167). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 142—145°.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-dibenzylsulfon $C_{16}H_{20}O_2N_2S = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Durch Erwärmen von o-Toluidin mit formaldehydsulfoxylsaurem Natrium (Rongalit) und Formaldehyd in salzsaurer Lösung (Binz, Limpach, Janssen, *B.* **48**, 1075). — Läßt sich nicht umkrystallisieren.

4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-dibenzylsulfon $C_{20}H_{24}O_4N_2S = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-dibenzylsulfon mit Essigsäureanhydrid (Binz, Limpach, Janssen, *B.* **48**, 1075). — Nadeln (aus Eisessig). F: 274°.

6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Erwärmen von Dimethyl-p-toluidin mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2980; Cassella & Co., D. R. P. 268486; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* **11**, 195). — Krystalle. F: 30° (v. Br., K.; C. & Co.). Kp_{10}: 132—134° (C. & Co.), 135—136° (v. Br., K.); Kp: ca. 250° (geringe Zersetzung) (v. Br., K.). — Liefert bei weiterem Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure (v. Br., K.; v. Br., *B.* **49**, 696) oder durch Oxydation mit Chromsäure (v. Br., K.) 6-Dimethylamino-3-methyl-benzoesäure. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol sowie beim Erhitzen mit Zinkchlorid 4-Dimethylamino-m-xylol (v. Br., K., *B.* **45**, 2985). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0° 4-Nitro-6-dimethylamino-3-methylbenzylalkohol; bei höherer Temperatur bildet sich Bis-[4-nitro-6-dimethylamino-3-methylbenzyl]-äther (v. Br., K., Aust, *B.* **46**, 3059). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Ligroin entsteht 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylchlorid (v. Br., K., *B.* **45**, 2982). Beim Erwärmen mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther (v. Br., K., *B.* **45**, 2983). Beim Erwärmen mit Anilin und 15%iger Salzsäure bildet sich 4'-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan, beim Erhitzen mit Dimethylanilin

$CH_2 \cdot OH$
$(CH_3)_2N \cdot$ ⬡ $\cdot CH_3$

und Zinkchlorid auf 180° 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. Br., K., *B.* **45**, 2987). — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 182° (Zers.) (v. Br., K.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 160° (v. Br., K.). Schwer löslich in Alkohol.

[6-Dimethylamino-3-methyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit überschüssigem Acetylchlorid in Äther in Gegenwart von Kaliumcarbonat (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2984). — Flüssigkeit. Kp_{14}: 144—145° (v. Br., K.). — Gibt beim Behandeln mit Bromcyan [6-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat (v. Br., K., Aust, *B.* **46**, 3056). — $2C_{12}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 169° (v. Br., K.). Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{17}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 117° (v. Br., K.). Leicht löslich in Alkohol.

[6-Dimethylamino-3-methyl-benzyl]-benzoat $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Benzoylchlorid und Alkali (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2984). — Dickes Öl. Kp_{16}: 226—228° (geringe Zersetzung). — Pikrat $C_{17}H_{19}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 137—138°. Schwer löslich in Alkohol.

3-Nitro-benzoesäure-[6-dimethylamino-3-methyl-benzylester] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Alkali (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2984). — Krystalle (aus Alkohol). F: 64°. — Pikrat $C_{17}H_{18}O_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 154°. Fast unlöslich in Alkohol.

Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2]_2O$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylchlorids durch Behandeln mit Alkalien (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2982). Beim Erwärmen von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (v. Br., K., *B.* **45**, 2983). — Dickes Öl. Kp_{19}: 222—224°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol zurück. — Pikrat. F: 175°. Fast unlöslich in Alkohol.

Trimethyl-[4-methyl-2-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd, 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol-hydroxymethylat $C_{11}H_{19}O_2N = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}ON\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Dimethylamino-3-methylbenzylalkohol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2982). Tafeln. F: 147° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{36}O_3N_2 = [(HO)(CH_3)_3N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2]_2O$. — Dijodid $C_{22}H_{34}ON_2I_2$. *B.* Aus Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther und Methyljodid (v. Braun, Kruber, *B.* **45**, 2983). Hygroskopisch. F: 186°. Schwer löslich in Alkohol.

[6-Methylcyanamino-3-methyl-benzyl]-acetat $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)(NC)N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von [6-Dimethylamino-3-methyl-benzyl]-acetat mit Bromcyan (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3056). — Fast geruchloses Öl. Kp_{10}: 210°. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-Oxo-1.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567).

4-Nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Nitrieren von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3059). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 51°; Kp_8: 191—192° (v. Br., K., Aust). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol (v. Br., K., Aust). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° 4-Nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzylchlorid (v. Br., *B.* **49**, 695). — $2C_{10}H_{14}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 198° (v. Br., K., Aust). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{14}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 153° (v. Br., K., Aust). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot OH$ (oben), $(CH_3)_2N\cdot$ (links), $\cdot CH_3$ (rechts), NO_2 (unten)]

Bis-[4-nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther $C_{20}H_{26}O_5N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot CH_2]_2O$. *B.* Beim Nitrieren von Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-benzyl]-äther; entsteht daher beim Behandeln von 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Salpeterschwefelsäure ohne Kühlung (v. Braun, Kruber, Aust, *B.* **46**, 3060). — F: 136°. Schwer löslich in Alkohol. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 154°.

6-Amino-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_2\cdot OH$, $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, $N(CH_3)_2$]

Dimerer Anhydro-[6-amino-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol] $(C_{10}H_{14}N_2)_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<^{NH}_{CH_2}]_2$ (?). Mol-Gew.-Bestimmung in Benzol: v. BRAUN, *B.* **49**, 694. — *B.* Neben 4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol beim Erwärmen von 6-Nitro-4-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Zinkstaub und konzentrierter wäßrig-alkoholischer Salzsäure (v. BR., *B.* **49**, 693). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—110°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert mit salpetriger Säure ein Nitroso-Derivat (s. u.). Gibt in wäßriger, saurer Lösung mit Anilin 6.4′-Diamino-4-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan, mit Dimethylanilin 6-Amino-4.4′-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan. — Hydrochlorid. Fest. Zerfließt an der Luft zu einem roten Öl. — Pikrat. F: 200°.

Nitrosoderivat $(C_{10}H_{13}ON_3)_2$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* **49**, 694). — F: 172°. Schwach basisch.

4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3061). — Krystalle (aus Äther). F: 103—104° (v. BR., K., AUST). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (v. BR., K., AUST). Löslich in verd. Säuren unter Rotfärbung (v. BR., K., AUST). — Zersetzt sich beim Destillieren völlig (v. BR., K., AUST). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° ein Gemisch polymerer Anhydroverbindungen $(C_{10}H_{14}N_2)_x$ (v. BR., *B.* **49**, 692). Liefert in wäßriger, saurer Lösung mit Anilin 4.4′-Diamino-6-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan, mit Dimethylanilin 4-Amino-6.4′-bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan (v. BR., K., AUST). — Hydrochlorid. Farblos. Zerfließt an der Luft unter Rotgelbfärbung (v. BR., K., AUST). — Pikrat. F: 179°; sehr wenig löslich in Alkohol (v. BR., K., AUST).

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_2\cdot OH$, $(CH_3)_2N\cdot$, $\cdot CH_3$, NH_2]

6-Dimethylamino-4-salicylalamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{17}H_{20}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_2[N(CH_3)_2](CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und Salicylaldehyd (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3062). — Gelbe Krystalle. F: 70°. Schwer löslich in Petroläther.

6-Dimethylamino-4-benzamino-3-methyl-benzylalkohol $C_{17}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3062).

N-Allyl-N′-[5-dimethylamino-2-methyl-4-oxymethyl-phenyl]-thioharnstoff $C_{14}H_{21}ON_3S = (CH_3)_2N\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2\cdot OH)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol und Allylsenföl (v. BRAUN, KRUBER, AUST, *B.* **46**, 3062). — Krystalle. F: 178°. Schwer löslich in Alkohol.

12. *Aminoderivate eines m-Xylenols mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe* $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

x.x-Diamino-x-oxy-1.3-dimethyl-benzol, x.x-Diamino-x-oxy-m-xylol $C_8H_{12}ON_2 = (H_2N)_2C_6H(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trinitro-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit Zinn und Salzsäure, neben anderen Produkten (HERZIG, WENZEL, *M.* **37**, 578). — $C_8H_{12}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). Wird an der Luft matt.

x.x-Bis-diacetylamino-x-acetoxy-m-xylol $C_{18}H_{22}O_6N_2 = [(CH_3\cdot CO)_2N]_2C_6H(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid (HERZIG, WENZEL, *M.* **37**, 579). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Äther und Benzol). F: 122—123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und Eisessig, schwerer in Wasser und Äther.

13. *Aminoderivate des 2-Oxy-1.4-dimethyl-benzols* $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Amino-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Amino-p-xylenol[1] $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 634*). *B.* Bei der Reduktion von p-Xylochinon-monoxim mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2204).

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3, $\cdot OH$, $H_2N\cdot$, CH_3]

[1]) Bezifferung der von „p-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 245.

4-Amino-2.5-dimethyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Acetamino-2.5-dimethyl-phenoxyessigsäure mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2205). — Schuppen (aus Wasser). F: 210—215° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt entsteht eine oberhalb 280° schmelzende Verbindung. — Die Suspension in Wasser gibt mit Eisenchlorid eine ultramarinblaue Färbung.

Methylester $C_{11}H_{15}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2205). — Nadeln (aus Methanol). F: 66,5—67° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer löslich in Methanol bei 0°. — Eine wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 232—234° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2205). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66—66,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $C_{12}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 205—215° (Zers.).

Amid $C_{10}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-2.5-dimethyl-phenoxyessigsäuremethylester durch Behandeln mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2425). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Chloroform und Benzol in der Kälte, leicht in der Wärme. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Die diazotierte Verbindung gibt mit R-Salz eine carminrote Färbung.

5-Acetamino-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 4-Acetamino-p-xylenol $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Beim Acetylieren von 4-Amino-p-xylenol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2204; AGFA, D. R. P. 291499; *C.* **1916** I, 956; *Frdl.* **13**, 501). — Oktaeder (aus absol. Alkohol). F: 177—179° (AGFA), 180—181° (korr.) (J., H.). Fast unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aceton, Eisessig und Alkohol (J., H.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine mattblaue Färbung (J., H.).

4-Acetamino-2.5-dimethyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-Acetamino-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol mit Chloressigsäure und Alkali (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2205). — Nadeln (aus Eisessig). F: 195—197° (korr.) (Gelbfärbung). Löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Wasser und Benzol.

3.6-Dibrom-5-amino-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol, 3.6-Dibrom-4-amino-p-xylenol $C_8H_9ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-nitro-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, BREITWIESER, *B.* **44**, 183). — Blättchen (aus Benzol). F: 186—188° (Zers.). — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht eso-Dibrom-p-xylochinon. — Hydrochlorid. Nadeln.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), OH, Br, CH_3 (unten), H_2N, Br]

6-Amino-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol, 3-Amino-p-xylenol-methyläther[1] $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-2-methoxy-1.4-dimethyl-benzol mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei gelinder Wärme (SONN, *B.* **49**, 2590). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 250—251° (unkorr.; Zers.). — Chlorostannat. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich wasserfrei gegen 250°. Verwittert an der Luft.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $O\cdot CH_3$, CH_3 (unten), H_2N]

14. *Aminoderivat des 1¹-Oxy-1.4-dimethyl-benzols (4-Methyl-benzylalkohols)* $C_8H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$.

[Formel: Benzolring mit $CH_2\cdot OH$ (oben), $N(CH_3)_2$, CH_3 (unten), Br]

5-Brom-2-dimethylamino-4-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{14}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6-Brom-3-dimethylamino-toluol mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3468). — Kp_{14}: 168—172°. — Pikrat. Blättchen. F: 150°.

5-Brom-6-nitro-2-dimethylamino-4-methyl-benzylalkohol $C_{10}H_{13}O_3N_2Br = (CH_3)_2N\cdot C_6HBr(CH_3)(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Nitrieren der vorangehenden Verbindung mit Salpeterschwefelsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3469). — Gelbe Krystalle. F: 83°.

[1] Bezifferung der von „p-Xylenol" abgeleiteten Namen s. Ergw. Bd. VI, S. 245.

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_9H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dimethyl-[γ-(2-oxy-phenyl)-propyl]-amin, 2-[γ-Dimethylamino-propyl]-phenol $C_{11}H_{17}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Natriumnitrit auf eine siedende Lösung von Dimethyl-[γ-(2-amino-phenyl)-propyl]-amin in Schwefelsäure (v. Braun, *B.* **43**, 2876; v. B., Deutsch, *B.* **45**, 2507). — Dickes, blaßgelbes Öl von schwachem Geruch. Kp_{16}: 149—150°. — Physiologische Wirkung: v. B., D. — $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 155—156°. Löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 160° (Zers.). Löst sich in heißem Wasser unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

Trimethyl-[γ-(2-oxy-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-(2-oxy-phenyl)-propyl]-amin und Methyljodid bei Zimmertemperatur (v. Braun, Deutsch, *B.* **45**, 2508). — Die freie Base ist ölig. — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. F: 175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. ***Aminoderivate des 4-Oxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α-[4-Methoxy-phenyl]-propylamin, 4-[α-Amino-propyl]-anisol $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH_2$ *(S. 636)*. *B.* Durch Behandeln von geschmolzenem Anethol mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 0° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Ammoniak auf 120° (Merck, D. R. P. 274350; *C.* **1914** I, 2079; *Frdl.* **12**, 768). — Kp_7: 116—117°.

Dimethyl-[α-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-amin, α-Dimethylamino-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, 4-[α-Dimethylamino-propyl]-anisol $C_{12}H_{19}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von Anethol mit Chlorwasserstoff und Einw. von Dimethylamin auf das Reaktionsprodukt in Benzol (Tiffeneau, Fuhrer, *Bl.* [4] **15**, 171). — Öl. Kp_{15}: 133—135°. D^0: 0,9834. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid N.N-Dimethyl-acetamid, 4-Methoxy-1¹-acetoxy-1-propyl-benzol und wenig Anethol.

Trimethyl-[α-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[α-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-amin und Methyljodid (Tiffeneau, Fuhrer, *Bl.* [4] **15**, 171). — Jodid. F: 164,5°.

β-[4-Oxy-phenyl]-isopropylamin, 4-[β-Amino-propyl]-phenol $C_9H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von β-(4-Methoxy-phenyl)-isopropylamin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,69) im Kohlensäurestrom (Mannich, Jacobsohn, *B.* **43**, 192; Rosenmund, M., J., D. R. P. 243546; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 1233). — Krystalle (aus Benzol). F: 125—126°. Löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform und Essigester. — $C_9H_{13}ON + HI$. Krystalle. F: 155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

β-[4-Methoxy-phenyl]-isopropylamin, 4-[β-Amino-propyl]-anisol $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von [4-Methoxy-phenyl]-acetoxim mit Natriumamalgam in Essigsäure (Mannich, Jacobsohn, *B.* **43**, 192; Rosenmund, M., J., D. R. P. 243546; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 1233). — Öl. Kp_{25}: 158°. Reagiert stark alkalisch. — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 210°.

Trimethyl-[β-(4-oxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Trimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumjodid mit entfärbter konz. Jodwasserstoffsäure (Rosenmund, *B.* **43**, 3416). — Jodid. Nadeln. F: 241—242°.

Trimethyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1 Mol β-[4-Methoxy-phenyl]-isopropylamin und 3 Mol Methyljodid in 2 Mol alkoh. Kalilauge (Rosenmund, *B.* **43**, 3416). — Jodid. Nadeln (aus Wasser). F: 215—216°. Löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

γ-[4-Oxy-phenyl]-propylamin, 4-[γ-Amino-propyl]-phenol $C_9H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylamin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) unter Zusatz von wenig Phosphor (Goldschmiedt, v. Fraenkel, *M.* **35**, 388). — Prismen. F: 103°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Wasser. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Fast farbloses Krystallpulver (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 158—159°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $C_9H_{13}ON + HI$.

Krystalle (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 136° (Zers.). Wenig hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle.

γ-[4-Methoxy-phenyl]-propylamin, 4-[γ-Amino-propyl]-anisol $C_{10}H_{15}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure-nitril mit Natrium in absol. Alkohol (GOLDSCHMIEDT, v. FRAENKEL, *M.* **35**, 387). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Schuppen (aus Wasser). F: 220—225°.

Dimethyl-[γ-(4-oxy-phenyl)-propyl]-amin, 4-[γ-Dimethylamino-propyl]-phenol, Homohordenin $C_{11}H_{17}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-1³-dimethylamino-1-propyl-benzol in siedender schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2516). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester; schwer löslich in Äther und Wasser. — Physiologische Wirkung: v. B., D. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 142°. — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Wasser). F: 160°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol.

Trimethyl-[γ-(4-oxy-phenyl)-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-[γ-(4-oxy-phenyl)-propyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2517). — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3.5-Diamino-4-oxy-1-propyl-benzol, 2.6-Diamino-4-propyl-phenol $C_9H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-4-oxy-1-propyl-benzol mit Zinn in 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (THOMS, DRAUZBURG, *B.* **44**, 2132). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit einen braunen Farbstoff. — $C_9H_{14}ON_2 + 2HCl$. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). Ist in trocknem Zustand an der Luft haltbar.

OH
$H_2N \cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$
$CH_2 \cdot C_2H_5$

3.5-Bis-acetamino-4-oxy-1-propyl-benzol, 2.6-Bis-acetamino-4-propyl-phenol $C_{13}H_{18}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf 3.5-Diamino-4-oxy-1-propyl-benzol-dihydrochlorid in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (THOMS, DRAUZBURG, *B.* **44**, 2132). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 161,5—162°. Leicht löslich in kalten Alkalien.

3.5-Bis-benzamino-4-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{30}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5)(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln von 3.5-Diamino-4-oxy-1-propyl-benzol mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (THOMS, DRAUZBURG, *B.* **44**, 2133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Unlöslich in Wasser und in Alkalien.

3. *Aminoderivate des 1¹-Oxy-1-propyl-benzols (Äthylphenylcarbinols)* $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$.

Äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol $C_{11}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 636)*. Liefert beim Behandeln mit etwas mehr als 1 Mol Brom in absol. Chloroform 4-Brom-dimethylanilin und Propionaldehyd (CLARKE, PATCH, *Am. Soc.* **34**, 914).

[α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-propiophenon durch Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure bei 0° bis 5° (CALLIESS, *Ar.* **250**, 147; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33), besser durch Hydrieren des Hydrochlorids in Gegenwart von Palladiumkohle unter Druck (EBERHARD, *Ar.* **255**, 142). Durch Hydrieren von Methyl-benzoyl-ketoxim in wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Gegenwart von kolloidalem Palladium, anfangs unter 1 Atm., später unter 2 Atm. Überdruck (RABE, *B.* **45**, 2166). — Nadeln (aus Wasser). F: 103° (R.), 101° (E., *Ar.* **255**, 143; CA.). Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol; 1 Tl. löst sich in ca. 50 Tln. Wasser bei Zimmertemperatur (R.). — Verhalten des Hydrochlorids beim Erhitzen mit Benzoylchlorid: E., *Ar.* **255**, 147. Liefert mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung bei starker Kühlung [α-Benzamino-äthyl]-phenyl-carbinol, bei mäßiger Kühlung erhält man außerdem das O.N-Dibenzoat des [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinols (E., *Ar.* **255**, 149; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 437). — $C_9H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure, Alkohol oder Alkohol + Essigester). F: 191° (CA.; E., *Ar.* **255**, 143; R.). — $C_9H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Wurde in zwei, nicht ineinander überführbaren Formen erhalten: Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 130° (E., *Ar.* **255**, 144; vgl. CA., *Ar.* **250**, 150; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33) und gelbrote Krystalle; F: 172° (Zers.) (E., *Ar.* **255**, 144). — $2C_9H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser). F: 187—188° (E., *Ar.* **255**, 145; R.). — $2C_9H_{13}ON + 2HCl$

$+ PtCl_4$. Braungelbe Nadeln (aus heiß gesättigter wäßriger Lösung). Färbt sich bei 185° schwarz; F: 196° (Zers.) (E., *Ar.* **255**, 145), 208—210° (Zers.) (R.).

[α-Methylamino-äthyl]-phenyl-carbinol, Ephedrin und Pseudoephedrin $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$.

a) l-Ephedrin *(S. 636)*. *B.* Aus d-Pseudoephedrin-hydrochlorid bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd und Wasser im Einschlußrohr auf 170—180° (SCHMIDT, CALLIESS, *Ar.* **250**, 158; vgl. dagegen SPÄTH, GÖHRING, *M.* **41**, 336). Neben anderen Produkten bei der Destillation einer wäßr. Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-hydroxymethylat (SCH., EBERHARD, *Ar.* **253**, 64, 66). Bei allmählicher Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf eine heiße wäßr. Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-jodmethylat, neben anderen Produkten (SCH., EB., *Ar.* **253**, 70). Das Hydrochlorid erhält man bei wiederholtem Eindampfen von N-Methyl-[l-ephedrin] mit Salzsäure auf dem Wasserbad (SCH., *Ar.* **253**, 57; SCH., EB., *Ar.* **253**, 66) sowie neben d-Pseudoephedrin-hydrochlorid bei längerem Kochen des d-Pseudoephedrin-O-schwefelsäureesters (S. 254) mit verd. Salzsäure (SCH., *Ar.* **252**, 126).

Die wasserfreie Base ist nach EMDE (*Helv.* **12**, 370) ein hellgelbes, viscoses Öl, das nicht krystallisiert; die im *Hptw. S. 636* beschriebenen Krystalle enthalten 1 Mol Wasser. $C_{10}H_{15}ON + H_2O$. Krystalle. F: 39—40° (EM.). $[\alpha]_D^{20}$: +11,2° (0,5040 g l-Ephedrin-hydrochlorid in 25 cm³ 0,1 n-Kalilauge) (EM.). Über die Rotation und Ausbreitung von l-Ephedrin auf Wasser vgl. GEPPERT, *C.* **1919** I, 684. — {Bei der Destillation des Hydrochlorids ..... (E. SCH., *A.* **247**, 147}; vgl. SCH., *Ar.* **252**, 101). Ephedrin (in Form seines Hydrochlorids) bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Wasser im Einschlußrohr auf 200—205° fast unverändert (SCH., *Ar.* **252**, 99; *C.* **1913** II, 1310), ebenso beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Einschlußrohr auf 100—110° oder mit überschüssigem Bariumhydroxyd und Wasser auf 170—180°; bei 210° tritt teilweise Zersetzung ein (SCH., CA., *Ar.* **250**, 156; *C.* **1911** II, 33). {Bei der Oxydation .... wurden Benzaldehyd und Methylamin erhalten (E. SCH., *Ar.* **247**, 149}; vgl. SCH., *Ar.* **252**, 90). Ephedrin liefert beim Behandeln mit Chlor oder Brom in alkal. Lösung „Benzalephedrin"[1]), Benzaldehyd, Methylamin und Benzoesäure; die gleichen Produkte und außerdem Jodoform erhält man bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung von Ephedrin-hydrochlorid in überschüssiger Natronlauge (SCH., *Ar.* **252**, 95). Ephedrin gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung hauptsächlich Ephedrin-hydrobromid, außerdem wenig harzige Produkte und sehr geringe Mengen einer bei 248° schmelzenden Verbindung (SCH., *Ar.* **252**, 133). Das Hydrochlorid liefert bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure unter Kühlung d-Pseudoephedrin-O-schwefelsäureester (S. 254) sowie geringe Mengen Ephedrin-sulfat und d-Pseudoephedrin-sulfat (SCH., *Ar.* **252**, 124; vgl. dazu EM., *Helv.* **12**, 402); bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man Methylamin, d-Pseudoephedrin und andere Produkte (SCH., *Ar.* **252**, 129; vgl. EM.; vgl. auch SCH., CALLIESS, *Ar.* **250**, 159; SCH., *C.* **1911** II, 33). Bei Einw. von Natriumnitrit auf Ephedrin-hydrochlorid in salzsaurer Lösung entsteht N-Nitroso-[d-pseudoephedrin] (SCH., CA., *Ar.* **250**, 169; SCH., *C.* **1911** II, 33). Ephedrin-hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad das Hydrobromid des in saurer Lösung linksdrehenden α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propans (SCH., *Ar.* **252**, 111). Das Hydrochlorid geht bei mehrstündigem Kochen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid in N-Acetyl-[d-pseudoephedrin]-hydrochlorid über (CALLIESS, *C.* **1910** II, 1480; SCH., CA., *Ar.* **250**, 163). Liefert mit Benzaldehyd in verd. Natronlauge „Benzalephedrin"[1]) (SCH., *Ar.* **252**, 97). Vereinigt sich mit α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd beim Erhitzen in Alkohol im Einschlußrohr auf dem Wasserbad zu der Verbindung $C_{19}H_{25}O_2N$ (Methyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin; S. 255) (SCH., *Ar.* **253**, 60). — Zur Trennung des Ephedrins von d-Pseudoephedrin vgl. SCH., *Ar.* **252**, 99 Anm., 135. — Hydrobromid. Tafeln (aus Wasser). F: 205° (SCH., *Ar.* **252**, 118, 133). Ist in Chloroform weniger löslich als d-Pseudoephedrin-hydrobromid (SCH., *Ar.* **252**, 135).

b) d-Pseudoephedrin *(S. 637)*. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf l-Ephedrin-hydrochlorid (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 124; vgl. dazu EMDE, *Helv.* **12**, 402; vgl. auch SCH., CALLIESS, *Ar.* **250**, 159; SCH., *C.* **1911** II, 33). Man führt l-Ephedrin in das N-Nitroso-Derivat, N-Acetyl-Derivat bezw. den O-Schwefelsäureester des d-Pseudoephedrins über und verseift diese Verbindungen durch Erwärmen mit Salzsäure (SCH., C., *Ar.* **250**, 163, 169; *C.* **1911** II, 33; C., *C.* **1910** II, 1480; SCH., *Ar.* **252**, 126). Aus linksdrehendem α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan-hydrobromid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 493) beim Aufbewahren der wäßr. Lösung, schneller beim Erwärmen mit

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung als 3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidin (Syst. No. 4198) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] DAVIES, *Soc.* **1932**, 1580.

Silbernitrat-Lösung auf dem Wasserbad (Sch., *Ar.* **252**, 112). — Ist in Äther weniger löslich als l-Ephedrin (Sch., *Ar.* **252**, 99 Anm.). — Das Hydrochlorid geht bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Bariumhydroxyd und Wasser im Einschlußrohr auf 170—180° in l-Ephedrin über (Schmidt, Calliess, *Ar.* **250**, 158; vgl. jedoch Späth, Göhring, *M.* **41**, 336). Das Hydrochlorid bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Wasser im Einschlußrohr auf 200—205° fast unverändert (Sch., *Ar.* **252**, 99; *C.* **1913** II, 1310). {Bei der Destillation des Hydrochlorids .... (E. Sch., *Ar.* **247**, 147}; vgl. Sch., *Ar.* **252**, 108). {Bei der Oxydation .... (La., Oe.}; vgl. Sch., *Ar.* **252**, 91). Liefert bei Einw. von Chlor oder Brom in alkal. Lösung Benzaldehyd und „Benzalpseudoephedrin" [1]) in geringer Menge; mit Jod unter gleichen Bedingungen entsteht außerdem Jodoform (Sch., *Ar.* **252**, 97). Gibt bei Einw. von Brom in Chloroform unter Kühlung hauptsächlich d-Pseudoephedrin-hydrobromid und geringe Mengen harziger Produkte (Sch., *Ar.* **252**, 134). Bei Einw. von Alkalinitrit auf d-Pseudoephedrin-hydrochlorid in salzsaurer Lösung erhält man N-Nitroso-[d-pseudoephedrin] (Ladenburg, Oelschlägel, *B.* **22**, 1824; vgl. Sch., Ca., *Ar.* **250**, 169). Pseudoephedrin-hydrochlorid liefert bei kurzer Einw. von konz. Schwefelsäure unter Kühlung d-Pseudoephedrin-O-schwefelsäureester und andere Produkte (Sch., *Ar.* **252**, 124; vgl. dazu Emde, *Helv.* **12**, 402); bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man Methylamin und andere Produkte (Sch., *Ar.* **252**, 129; vgl. dazu Em.). Das Hydrochlorid gibt mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad das Hydrobromid des in saurer Lösung linksdrehenden α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propans (Sch., *Ar.* **252**, 114). Liefert mit Benzaldehyd in verd. Natronlauge „Benzalpseudoephedrin" [1]) (Sch., *Ar.* **252**, 97). Gibt mit α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd ein Additionsprodukt (Sch., *Ar.* **253**, 61). — Zur Trennung des Pseudoephedrins von l-Ephedrin vgl. Sch., *Ar.* **252**, 99 Anm., 135. — $C_{10}H_{15}ON + HBr$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179° (Sch., *Ar.* **252**, 118, 134). Ist in Chloroform im Gegensatz zu l-Ephedrin-hydrobromid leicht löslich (Sch., *Ar.* **252**, 135).

c) Inaktives [α-Methylamino-äthyl]-phenyl-carbinol. Das im *Hptw. S. 637* beschriebene Produkt ist nach Eberhard (*Ar.* **258**, 120, 124) wahrscheinlich unreines dl-Ephedrin.

1. dl-Ephedrin. Zur Konfiguration vgl. Späth, Göhring, *M.* **41**, 319; Nagai, Kanao, *A.* **470**, 157; Fourneau, K., *Bl.* [4] **35**, 614. — *B.* Aus α-Methylamino-propiophenon-hydrochlorid durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung bei 0—5° in geringer Ausbeute (Eberhard, *Ar.* **253**, 89; Schmidt, *C.* **1911** II, 33), besser durch Hydrieren in wäßr. Lösung in Gegenwart von Palladiumkohle unter $^1/_2$ Atm. Überdruck (E., *Ar.* **258**, 115). — Aromatisch riechende Nadeln (aus Äther oder Petroläther). F: 76° (E., *Ar.* **258**, 120). — Das Hydrochlorid geht bei längerem Erhitzen mit der 10-fachen Menge 25%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf dem Wasserbad oder auch beim Eindampfen mit Salzsäure teilweise in dl-Pseudoephedrin-hydrochlorid über (E., *Ar.* **258**, 121). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Tafeln (aus Alkohol oder Salzsäure). F: 187° (E., *Ar.* **258**, 116, 124). — $C_{10}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 115° (E., *Ar.* **258**, 126). — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln oder Blättchen. F: 183° (Zers.) (E., *Ar.* **258**, 119, 124).

2. dl-Pseudoephedrin. Zur Konfiguration vgl. Späth, Göhring, *M.* **41**, 319; Nagai, Kanao, *A.* **470**, 157; Fourneau, K., *Bl.* [4] **35**, 614). *B.* Durch Erhitzen von dl-Ephedrin-hydrochlorid mit der 10-fachen Menge 25%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (Eberhard, *Ar.* **258**, 121). — Schwach aromatisch riechende Nadeln. F: 114° (E., *Ar.* **258**, 122, 128). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Nadeln. F: 158—161° (E., *Ar.* **258**, 124). — $C_{10}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe bis rötlichgelbe Nadeln. F: 115—116° (E., *Ar.* **258**, 126). — $C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 177° (unter Aufschäumen) (E., *Ar.* **258**, 125).

[α-Methylamino-äthyl]-phenyl-carbinol-schwefelsäureester $C_{10}H_{15}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$. Sterisch dem d-Pseudoephedrin entsprechende Form, d-Pseudoephedrin-O-schwefelsäureester. *B.* Als Hauptprodukt bei kurzer Einw. der 5-fachen Menge kalter konzentrierter Schwefelsäure auf l-Ephedrin-hydrochlorid oder d-Pseudoephedrin-hydrochlorid (Schmidt, *Ar.* **252**, 123; vgl. Emde, *Helv.* **12**, 402). In geringer Menge beim Erwärmen von linksdrehendem α-Brom-β-methylamino-α-phenyl-propan-hydrobromid mit feuchtem Silbersulfat in Alkohol auf dem Wasserbad (Sch.). — Krystalle. F: 244° (Sch.), 248—250° (Zers.) (E.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus schwach sauer (Sch.). $[\alpha]_D^{15}$: +109,0° (in Wasser; c = 2,7) (Sch.). Rotationsdispersion in Wasser bei 20°: E. — Ist gegen Barytwasser beständig (Sch.). Wird durch siedende verdünnte Salzsäure langsam in l-Ephedrin, d-Pseudoephedrin und Schwefelsäure gespalten, ebenso, aber noch langsamer, durch siedendes Wasser (Sch.).

---

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung als 3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidin (Syst. No. 4198) vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] Davies, *Soc.* **1932**, 1580.

[α-Dimethylamino-äthyl]-phenyl-carbinol $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. Sterisch dem l-Ephedrin entsprechende Form, N-Methyl-[l-ephedrin] *(S. 637)*. *B.* Zur Bildung aus l-Ephedrin und Methyljodid vgl. SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 62. Aus einer wäßr. Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-hydroxymethylat beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur, schneller beim Destillieren (SCH., E., *Ar.* **253**, 64). Neben anderen Produkten bei allmählicher Einw. von 5%igem Natriumamalgam auf eine heiße wäßr. Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-jodmethylat (SCH., E., *Ar.* **253**, 70). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 78° (SCH., E., *Ar.* **253**, 65). Ist sehr leicht flüchtig (SCH., E.). Schwer löslich in Wasser und in schwach salzsäurehaltigem Wasser, leicht löslich in mäßig verd. Salzsäure (SCH., E.). — Geht bei wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad in l-Ephedrin-hydrochlorid über (SCH., *Ar.* **253**, 57; SCH., E., *Ar.* **253**, 66). — $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Krystallinische Masse. F: 186°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., E., *Ar.* **253**, 65, 74). — $C_{11}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 129° (SCH., E.). — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 181°, zersetzt sich bei 184° (SCH., E.).

Trimethyl-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$.

a) Sterisch dem l-Ephedrin entsprechende Form, N-Methyl-[l-ephedrin]-hydroxymethylat *(S. 638)*. *B.* Zur Bildung des Jodids aus l-Ephedrin und Methyljodid vgl. SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 62. Das Jodid entsteht beim Behandeln von N-Methyl-[l-ephedrin] mit Methyljodid in Methanol, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (SCH., E.). — Die wäßr. Lösung zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur allmählich unter Abscheidung von N-Methyl-[l-ephedrin]. Bei der Destillation der wäßr. Lösung erhält man Trimethylamin, N-Methyl-[l-ephedrin], l-Ephedrin und geringe Mengen einer Verbindung $C_{19}H_{25}O_2N$ (Methyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin; s. u.). Die siedende wäßrige Lösung des Jodids liefert bei allmählicher Einw. von Natriumamalgam hauptsächlich die letztgenannte Verbindung, außerdem l-Ephedrin, N-Methyl-[l-ephedrin], Trimethylamin und andere Produkte (SCH., E., *Ar.* **253**, 70). — Chlorid $C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 230° (SCH., E., *Ar.* **253**, 63). Ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als das Jodid. Die wasserfreie Verbindung zeigt $[\alpha]_D^{18}$: —30,5° (in Wasser; c = 5,2). — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (SCH., E., *Ar.* **253**, 63).

b) Inaktives Trimethyl-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd. *B.* Das Jodid erhält man als Hauptprodukt beim Schütteln von [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol mit überschüssigem Methyljodid (SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 83). Das Jodid entsteht aus [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol und Methyljodid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat (RABE, *B.* **45**, 2167) oder in methylalkoholischer Kalilauge (CALLIESS, *Ar.* **250**, 152; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33). — Chlorid. Nadeln. F: 204° (SCH., E.). — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 225° (R.), 221° (SCH., E.). 1 g löst sich in ca. 10 cm³ kaltem Wasser (R.). — $C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 171—172° (C.), 172—173° (SCH., E.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 247° (Zers.) (C.; SCH., E.). Schwer löslich in Wasser.

Äthyl-[β-benzoyloxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylieren und Benzoylieren von [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol (KUBOTA, *C.* **1919** III, 68). — Hydrochlorid. Nadeln von bitterem, adstringierendem Geschmack. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral oder schwach sauer. Die Lösung in verd. Salzsäure gibt mit Mercurichlorid einen weißen, mit Jodlösung einen braunen Niederschlag. Physiologische Wirkung: K.

Methyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{19}H_{25}O_2N = [C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot CH_3$ oder $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ bezw. Gemisch beider. *B.* Aus l-Ephedrin und α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd in Alkohol im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* **253**, 60). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Destillation einer wäßr. Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-hydroxymethylat (SCH., EBERHARD, *Ar.* **253**, 64). Als Hauptprodukt bei allmählicher Einw. von Natriumamalgam auf eine siedende wäßrige Lösung von N-Methyl-[l-ephedrin]-jodmethylat (SCH., E., *Ar.* **253**, 70). — Tafeln (aus Alkohol oder Äther). F: 125° (SCH.; SCH., E., *Ar.* **253**, 76). $[\alpha]_D^{18}$: —3,6° (in Alkohol; c = 2—4) (SCH., E.). — Ist gegen siedende 25%ige Salzsäure sehr beständig und bleibt beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Einschlußrohr fast unverändert (SCH., *Ar.* **253**, 60). Liefert bei längerem Aufbewahren mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur ein bei 183° schmelzendes Jodmethylat, beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Einschlußrohr auf 100° ein bei 164° schmelzendes Jodmethylat (SCH., E.). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung erhält man die

Dibenzoylverbindung (s. u.) (SCH., E.). — $C_{19}H_{25}O_2N + HCl$. Tafeln. Sintert bei 146—148°, F: 155—156° (geringe Zers.) (SCH., E., *Ar.* **253**, 75). Bisweilen scheiden sich aus der Schmelze Krystalle ab, die bei weiterem Erhitzen oberhalb 190° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +14,9° (in Alkohol; c = 1,5). — $C_{19}H_{25}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 144—145° (SCH., E.). Schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol. — $2C_{19}H_{25}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 176,5—177° (SCH., E.).

Methyl-bis-[β-benzoyloxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-[β-benzoyloxy-α-phenyl-propyl]-[β-benzoyloxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{33}H_{33}O_4N = [C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)]_2N\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 79). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°.

Dimethyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd oder Dimethyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{20}H_{29}O_3N = [C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)]_2N(CH_3)_2\cdot OH$ oder $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2[CH(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot CH_3]\cdot OH$.

a) Höherschmelzende Salzreihe. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin bezw. einem Gemisch beider (S. 255) und überschüssigem Methyljodid bei längerer Einw. im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur (SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 77). — Chlorid $C_{20}H_{28}O_2N\cdot Cl$. Nadeln. F: 203°. — Jodid $C_{20}H_{28}O_2N\cdot I$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 183°.

b) Niedrigerschmelzende Salzreihe. *B.* Das Jodid erhält man beim Erhitzen von Methyl-bis-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin oder Methyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-amin (S. 255) mit Methyljodid in Methanol im Einschlußrohr auf 100° (SCHMIDT, EBERHARD, *Ar.* **253**, 77). — Chlorid $C_{20}H_{28}O_2N\cdot Cl$. Nadeln. F: 165—167°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Jodid $C_{20}H_{28}O_2N\cdot I$. Nadeln. F: 164°—165°. — $2C_{20}H_{28}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 188°.

[α-(Methyl-acetyl-amino)-äthyl]-phenyl-carbinol $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Sterisch dem d-Pseudoephedrin entsprechende Form, N-Acetyl-[d-pseudoephedrin] *(S. 638)*. *B.* Durch Erwärmen von α-Brom-β-[methyl-acetyl-amino]-α-phenyl-propan mit Silbernitrat-Lösung (SCHMIDT, *Ar.* **252**, 120). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (SCH.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssiger 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad d-Pseudoephedrin-hydrochlorid (CALLIESS, *C.* **1910** II, 1480; SCH., C., *Ar.* **250**, 168). Geht beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in d-Pseudoephedrin über (SCH., C.).

[α-Benzamino-äthyl]-phenyl-carbinol $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 638)*. *B.* Durch Behandeln von [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung unter starker Kühlung (EBERHARD, *Ar.* **255**, 147). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. — Geht beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in N-Benzoyl-[β-benzoyloxy-β-phenyl-isopropyl]-amin (s. u.) über.

N-Benzoyl-[β-benzoyloxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol oder [α-Benzamino-äthyl]-phenyl-carbinol mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung unter schwacher Kühlung (EBERHARD, *Ar.* **255**, 149). Aus [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol und Benzoylchlorid in Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 437). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 162° (E.), 172,5—173,5° (korr.) (J., H.). Leicht löslich in Aceton (E.; J., H.).

N-Methyl-N'-phenyl-N-[β-oxy-β-phenyl-isopropyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}ON_2S = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$.

a) Sterisch dem l-Ephedrin entsprechende Form *(S. 639)*. Rhombisch bisphenoidisch (BLASS, *Z. Kr.* **48**, 31; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 245).

b) Sterisch dem d-Pseudoephedrin entsprechende Form *(S. 639)*. Rhombisch (BLASS, *Z. Kr.* **48**, 33; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 246).

[α-Methylnitrosamino-äthyl]-phenyl-carbinol $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot N(NO)\cdot CH_3$. Sterisch dem d-Pseudoephedrin entsprechende Form, N-Nitroso-[d-pseudoephedrin] *(S. 639)*. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf l-Ephedrin-hydrochlorid in salzsaurer Lösung (SCHMIDT, CALLIESS, *Ar.* **250**, 169; SCH., *C.* **1911** II, 33). — Nadeln (SCH., C.). — Liefert beim Verseifen mit 25%iger Salzsäure auf dem Wasserbad d-Pseudoephedrin-hydrochlorid (SCH., C.).

4. ***Aminoderivate des 1²-Oxy-1-propyl-benzols (Methyl-benzyl-carbinols)*** $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Methyl-[α-amino-benzyl]-carbinol, β-Oxy-α-phenyl-propylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ *(S. 639)*. *B.* Durch Reduktion von α-Isonitroso-α-phenyl-aceton mit Natriumamalgam und Salzsäure in Alkohol bei ca. 0° (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 371).

Methyl-[α-methylamino-benzyl]-carbinol $C_{10}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α-Methylamino-α-phenyl-aceton mit Natriumamalgam in verd. Salzsäure bei 0° (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 369; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33). — Schwach riechendes, gelbes Öl; ziemlich leicht löslich in Wasser (E., R.). — Das Hydrochlorid zerfällt beim Erhitzen auf 250° unter Bildung von Methylbenzylketon (E., R., *Ar.* **249**, 377; E., *C.* **1910** II, 1477). — $C_{10}H_{15}ON + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 191—193° (E., R.), 190° (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (E., R.). — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 193—194° (Zers.) (E., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methyl-[α-dimethylamino-benzyl]-carbinol $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei Einw. von Methyljodid auf Methyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (EBERHARD, *Ar.* **253**, 84). — $C_{11}H_{17}ON + HI$. Prismen. F: 220—221°.

Trimethyl-[β-oxy-α-phenyl-propyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht als Hauptprodukt bei Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Methyl-[α-amino-benzyl]-carbinol, besser auf das entsprechende Hydrochlorid in Gegenwart von Natriummethylat-Lösung oder methylalkoholischer Kalilauge (EMDE, RUNNE, *B.* **43**, 1728; *Ar.* **249**, 372; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33). — Die aus dem Jodid mit Silberoxyd erhaltene wäßrige Lösung der freien Base liefert beim Erhitzen α-Methyl-α'-phenyl-äthylenoxyd (Syst. No. 2366), hochschmelzendes α-Methyl-α'-phenyl-äthylenglykol (Ergw. Bd. VI, S. 449) und Trimethylamin (E., R., *B.* **43**, 1727; *Ar.* **249**, 376; vgl. RABE, HALLENSLEBEN, *B.* **43**, 2623; vgl. auch SCH.). Das Jodid bleibt beim Erhitzen im Chlorwasserstoff-Strom auf 100° unverändert, bei 170—180° zerfällt es in Methylbenzylketon und Trimethylamin-hydrojodid (E., R., *Ar.* **249**, 375). Die wäßr. Lösung des Chlorids liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam auf dem Wasserbad Methyl-benzyl-carbinol und Trimethylamin (E., *C.* **1910** II, 1477; E., R., *Ar.* **249**, 374). — Chlorid $C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 138—139° (E., R., *B.* **43**, 1728). Schmilzt wasserfrei bei 196—197° (E., R., *B.* **43**, 1728). — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 176—177° (E., R., *B.* **43**, 1728). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 150—151° (SCH.), 151,5° (E., R., *B.* **43**, 1728). Zersetzt sich bei ca. 220° (E., R., *B.* **43**, 1728). 1 Tl. löst sich in ca. 100 Tln. siedendem Wasser (E., R., *B.* **43**, 1728). — $2C_{12}H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233—234° (E., R., *B.* **43**, 1728). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

[β-Äthoxy-γ-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge bei längerem Erhitzen von 1³-Chlor-1²-äthoxy-1-propyl-benzol mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 115—120° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 80). — Basisch riechendes Öl. Kp_{14}: 139,5—140,5°. — Zieht aus der Luft Kohlensäure an.

Bis-[β-äthoxy-γ-phenyl-propyl]-amin $C_{22}H_{31}O_2N = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2NH$. *B.* Als Hauptprodukt bei längerem Erhitzen von 1³-Chlor-1²-äthoxy-1-propyl-benzol mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 115—120° (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **47**, 81). — Öl. Kp_{12}: 235—236°.

5. ***Aminoderivate des 1¹-Oxy-1-isopropyl-benzols (Dimethylphenylcarbinols)*** $C_9H_{12}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

Methyl-aminomethyl-phenyl-carbinol, β-Oxy-β-phenyl-propylamin $C_9H_{13}ON = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 640)*. Kp_{14}: 133—140° (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 436); Kp_{40}: 174—175° (FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1366).

Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-phenyl-propyl]-amin $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 641)*. — Hydrochlorid. D_4^{15}: 1,1912 (VELEY, SYMES, *C.* **1911** II, 474). Physiologische Wirkung: V., S.; S., V., *C.* **1911** II, 481.

Bis-[β-oxy-β-phenyl-propyl]-amin $C_{18}H_{23}O_2N = [C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2NH$ *(S. 641)*. *B.* {Entsteht neben Methyl-aminomethyl-phenyl-carbinol .... (RIEDEL, D. R. P. 189481, 194051; *C.* **1907** II, 2004; **1908** I, 1222}; vgl. FOURNEAU, *C.* **1910** II, 1366).

N-Chloracetyl-[β-oxy-β-phenyl-propyl]-amin $C_{11}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methyl-aminomethyl-phenyl-carbinol und Chloracetylchlorid in Benzol unter Zusatz von 2n-NaOH (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 436). — Zähes Öl. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

6. ***Aminoderivate des 6-Oxy-1-methyl-3-äthyl-benzols*** $C_9H_{12}O = C_2H_5 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

β-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-äthylamin, 2-Methyl-4-[β-amino-äthyl]-phenol $C_9H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Oxy-3-methyl-phenylessigsäurenitril mit Natrium in siedendem Alkohol (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2257). — Krystalle (aus Xylol oder durch Sublimation im Vakuum). F: 132—133° (B., E.). — Physiologische Wirkung: B., E.; B., DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_9H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (B., E.).

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ / $\cdot CH_3$ / OH

Trimethyl-[β-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid. *B.* Beim Kochen von β-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-äthylamin mit überschüssigem Methyljodid in wenig Methanol (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2257). F: 231—232°.

N-Benzoyl-β-[4-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-äthylamin $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylieren von β-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-äthylamin (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2257). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130° bis 131°.

7. ***Aminoderivate des 4¹-Oxy-1-methyl-4-äthyl-benzols*** $C_9H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot OH$.

β-Oxy-β-p-tolyl-äthylamin $C_9H_{13}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von α-Oxy-p-tolylessigsäurenitril mit Natriumamalgam und verd. Alkohol in mit Essigsäure schwach sauer gehaltener Lösung unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 432). — Krystalle (aus Benzol). F: 68—69° (korr.). Schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leicht in Wasser und Alkohol.

N-Chloracetyl-β-oxy-β-p-tolyl-äthylamin $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus β-Oxy-β-p-tolyl-äthylamin und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung unter Kühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 433). — Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 81—82° (korr.). Leicht löslich in Äther und Chloroform.

8. ***Aminoderivate des 1¹-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzols*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Dimethylamino-2.3-dimethyl-benzylalkohol $C_{11}H_{17}ON$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 3-Dimethylamino-o-xylol mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 289). — Gelbliches, fast geruchloses Öl. Kp_5: 149—152°. — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 192°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 112°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

$CH_2 \cdot OH$ / $\cdot CH_3$ / $\cdot CH_3$ / $N(CH_3)_2$

Trimethyl-[2.3-dimethyl-4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4-Dimethylamino-2.3-dimethyl-benzylalkohol und Methyljodid auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 290). — Jodid $C_{12}H_{20}ON \cdot I$. F: 176° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

9. ***Aminoderivate des 2¹-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzols*** $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Dimethylamino-2.5-dimethyl-benzylalkohol $C_{11}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrtägiges Erwärmen von 2-Dimethylamino-p-xylol mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in geringer Ausbeute (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 290). — Hellgelbes, sehr zähes Öl. Kp_{20}: 168—170°. — $2C_{11}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelb. Färbt sich bei 185° schwarz und schmilzt bei 188°. — Pikrat. Gelbrot. F: 114°. Schwer löslich in Alkohol.

$CH_2 \cdot OH$ / $\cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot$ / $N(CH_3)_2$

Trimethyl-[2.5-dimethyl-4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man aus 4-Dimethylamino-2.5-dimethyl-benzylalkohol durch Einw. von Methyljodid (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 291). — Jodid. F: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

5. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. *Aminoderivate des 4-Oxy-1-butyl-benzols* $C_{10}H_{14}O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

δ-[4-Oxy-phenyl]-butylamin, 4-[δ-Amino-butyl]-phenol $C_{10}H_{15}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von N-Benzoyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butylamin mit 20%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 135—140° (v. BRAUN, *B.* **47**, 496). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 106—108°. Wenig löslich in Äther und Petroläther, leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. Fast farblose Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 194—195°. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

Dimethyl-[δ-(4-oxy-phenyl)-butyl]-amin, 4-[δ-Dimethylamino-butyl]-phenol $C_{12}H_{19}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Dimethyl-δ-[(4-amino-phenyl)-butyl]-amin mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2519). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 97°. Schwer löslich in Wasser und Äther. — Physiologische Wirkung: v. B., D.; BAEHR, PICK, *Ar. Pth.* **80**, 162. — $C_{12}H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{12}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 152°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol.

Trimethyl-[δ-(4-oxy-phenyl)-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man aus Dimethyl-[δ-(4-oxy-phenyl)-butyl]-amin und Methyljodid (v. BRAUN, DEUTSCH, *B.* **45**, 2520). — Jodid $C_{13}H_{22}ON \cdot I$. F: 214°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

N-Benzoyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butylamin, 4-[δ-Benzamino-butyl]-phenol $C_{17}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Diazotieren von δ-Benzamino-α-[4-amino-phenyl]-butan in schwefelsaurer Lösung und folgendes Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (v. BRAUN, *B.* **47**, 496). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther. — Bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 120° unverändert, bei 135—140° wird die Benzoylgruppe abgespalten, nach längerer Zeit tritt unter diesen Bedingungen Verharzung ein.

N-Benzoyl-δ-[4-benzoyloxy-phenyl]-butylamin $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus δ-[4-Oxy-phenyl]-butylamin oder dessen N-Benzoylderivat (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, *B.* **47**, 496, 497). — F: 147—148°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

2. *Aminoderivate des 1³-Oxy-1-butyl-benzols (Methyl-β-phenäthyl-carbinols)* $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Trimethyl-[γ-oxy-α-phenyl-butyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 651)*. Das Chlorid liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkal. Lösung Methyl-β-phenäthyl-carbinol und Trimethylamin (EMDE, *C.* **1910** II, 1477; E., RUNNE, *Ar.* **249**, 379). — Jodid $C_{13}H_{22}ON \cdot I$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Sintert von 145° an; F: 152° (E., R.). — $C_{13}H_{22}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser). Sintert von 132° an; F: 140—141° (E., R.).

3. *Aminoderivate des 1⁴-Oxy-1-butyl-benzols* $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

2-Amino-1-[δ-oxy-butyl]-benzol, 2-[δ-Oxy-butyl]-anilin $C_{10}H_{15}ON = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure-äthylester oder γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure-lactam (Syst. No. 3183) mit Natrium in absol. Alkohol) (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3380, 3381). — Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar; auch im Vakuum findet geringe Abspaltung von Wasser statt. Kp_{12}: 180—183°. — $2C_{10}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Blättchen. Färbt sich bei 168° schwarz, ist bei 175° geschmolzen. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{10}H_{15}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol.

2-Benzamino-1-[δ-benzoyloxy-butyl]-benzol $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[δ-Oxy-butyl]-anilin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3380). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 130°. Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther.

4. ***Aminoderivate des 1²-Oxy-1-isobutyl-benzols (Dimethylbenzylcarbinols)*** $C_{10}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.

Dimethyl-[β-benzoyloxy-β-benzyl-propyl]-amin, [Methyl-dimethylamino-methyl-benzyl-carbin]-benzoat $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 652)*. — Hydrochlorid. D_{18}^{18}: 1,178 (VELEY, SYMES, *C.* **1911** II, 474). — Physiologische Wirkung: V., S.; S., V., *C.* **1911** II, 481.

5. ***Aminoderivate des 6-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

5-Brom-6-oxy-1-methyl-3-[β.β.β'.β'-tetrabrom-α-anilino-isopropyl]-benzol bezw. 5-Brom-1-methyl-3-[β.β.β'.β'-tetrabrom-α-anilino-isopropyl]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) $C_{16}H_{14}ONBr_5 = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot C(CHBr_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $O{:}C_6H_3Br(CH_3) \cdot C(CHBr_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch längeres Schütteln von 5-Brom-1-methyl-3-[β.β.β'.β'-tetrabrom-isopropyliden]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6) oder von α.α.β.γ.γ-Pentabrom-β-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan mit Anilin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **400**, 45). — Krystalle (aus Benzol + Benzin oder aus Benzin). Färbt sich bei 124—125° gelb, schmilzt bei 128° bis 129° zu einer gelbroten Flüssigkeit, die sich bei 140° unter Gasentwicklung zersetzt. Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer in Benzin. Unlöslich in wäßr. Alkali, löslich in alkoh. Alkali; die Lösung scheidet auf Zusatz von Säure eine harzige, in Alkalien lösliche Substanz ab. — Liefert beim Kochen mit Methanol, Alkohol oder Eisessig ein in gelben, rasch verwitternden Prismen krystallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 223—224° (unter Schwarzfärbung).

6. ***Aminoderivate des 1¹-Oxy-1-methyl-3-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzylalkohol $C_{12}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von N.N-Dimethyl-4-isopropyl-anilin mit überschüssiger Formaldehyd-Lösung (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3465). — Gelbliches Öl. Kp_8: 140° bis 144°. — $2C_{12}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 187°. — Pikrat. F: 118—119°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

$CH_2 \cdot OH$; $(CH_3)_2N \cdot$; $\cdot CH(CH_3)_2$

Trimethyl-[2-oxymethyl-4-isopropyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot OH) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid erhält man aus 6-Dimethylamino-3-isopropyl-benzylalkohol und Methyljodid (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**, 3465). — Jodid. F: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

7. ***Aminoderivate des 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

5-Amino-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Amino-carvacrol $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 652)*. Zur Bildung durch Reduktion von Benzolazocarvacrol (Syst. No. 2115) mit Phenylhydrazin vgl. PUXEDDU, *G.* **46** I, 218.

CH_3; $\cdot OH$; $H_2N \cdot$; $CH(CH_3)_2$

4-Amino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verseifen der N-Acetylverbindung (S. 261) mit siedender verdünnter Salzsäure JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2206). — Mattpurpurfarbene Prismen. F: 225—226° (Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine ultramarinblaue Färbung.

$O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$; $\cdot CH_3$; $(CH_3)_2CH \cdot$; NH_2

4-Amino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäuremethylester $C_{13}H_{19}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Lösung von 4-Amino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäure in Methanol mit Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2206). — Nadeln (aus Ligroin). F: 29° bis 30° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$. Stäbchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 185—186° (korr.). Ziemlich schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol und Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrichlorid langsam blauviolett.

4-Amino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäureamid $C_{12}H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Behandeln einer Suspension von 4-Amino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäuremethylester-hydrochlorid in Alkohol mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2426). —

Rötliche Krystalle (aus Wasser), Tafeln (aus Toluol). F: 108—109° (korr.). Löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die Lösung in verd. Essigsäure färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit vorübergehend blau, auf Zusatz von Ferrichlorid allmählich violettblau. Die diazotierte Verbindung gibt mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) eine tiefrote Färbung.

4-Acetamino-2-methyl-5-isopropyl-phenoxyessigsäure $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-carvacrol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2206). — Rötliche Nadeln (aus Wasser). F: 190—191,5° (korr.). Ist in neutralen Lösungsmitteln in der Kälte sehr wenig löslich.

8. ***Aminoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

6-Amino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 4-Amino-thymol $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 651*). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitroso-thymol mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89). Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-thymol mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G.* **46** I, 215). — *Darst.* Man löst 4-Nitroso-thymol in einem Gemisch von 900 cm³ 28%igem Ammoniak und 1600 cm³ Wasser und leitet in die filtrierte Lösung Schwefelwasserstoff ein (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 498). — Schuppen (aus Benzol). F: 178—179° (P.). Löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Natronlauge und in Mineralsäuren (P.).

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, $\cdot NH_2$ rechts, $HO \cdot$ links, $CH(CH_3)_2$ unten]

4-Amino-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des N-Acetylderivats (s. u.) mit siedender verdünnter Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2207). — Krystalle (aus Essigester). F: 204—206° (Zers.; bei schnellem Erhitzen). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine ultramarinblaue Färbung.

4-Amino-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäuremethylester $C_{13}H_{19}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid erhält man beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 4-Amino-5 methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäure mit Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2207). — Öl. — $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 169—171°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine ultramarinblaue Färbung.

4-Amino-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäureamid $C_{12}H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem konzentriertem Ammoniak auf 4-Amino-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäuremethylester-hydrochlorid in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2426). — Rötliche Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Toluol). F: 125—125,5° (korr.). Schwer löslich in Benzol, Toluol und Wasser in der Kälte, leichter löslich in heißem Wasser, leicht in der Kälte in Aceton, Chloroform und Alkohol, in heißem Benzol und heißem Toluol. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine graue Färbung, die über Purpurrot in Violettblau übergeht. Die diazotierte Verbindung gibt mit dem Natriumsalz der 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) eine carminrote Färbung.

4-Acetamino-5-methyl-2-isopropyl-phenoxyessigsäure $C_{14}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-thymol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2207). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 186,5—188° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Toluol, leicht in Eisessig und Aceton.

2.6-Diamino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2.4-Diamino-thymol $C_{10}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 659*). *B.* Durch Reduktion von 2.4-Bis-benzolazo-thymol mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G.* **46** I, 216). — Graugelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 255° unter Braunfärbung.

[Formel: Benzolring mit CH_3 oben, $H_2N \cdot$ links, $\cdot NH_2$ und $\cdot OH$ rechts, $CH(CH_3)_2$ unten]

6. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{11}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des 4-Oxy-1-n-amyl-benzols*** $C_{11}H_{16}O = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Dimethyl-[ε-(4-oxy-phenyl)-n-amyl]-amin, 4-[ε-Dimethylamino-n-amyl]-phenol $C_{13}H_{21}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotieren von Dimethyl-[ε-(4-amino-phenyl)-n-amyl]-amin in heißer schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DEUTSCH,

B. **45**, 2522). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 99°. Kp_9: 175—183°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Physiologische Wirkung: v. B., D. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 122°.

2. ***Aminoderivat des 1¹-Oxy-1-isoamyl-benzols (Isobutylphenylcarbinols)*** $C_{11}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$.

Isobutyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol $C_{13}H_{21}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 660)*. Liefert bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform Isovaleraldehyd und 4-Brom-dimethylanilin-hydrobromid (Clarke, Patch, *Am. Soc.* **34**, 915).

3. ***Aminoderivate des 2(oder 4 oder 6)-Oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzols*** $C_{11}H_{16}O = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

4.6 (oder 2.6 oder 2.4)-Diamino-2 (oder 4 oder 6)-oxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol $C_{11}H_{18}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H(CH_3)(OH)(NH_2)_2$. *B.* Das Dihydrochlorid entsteht beim Verseifen des Triacetylderivats (s. u.) mit siedender verdünnter Salzsäure (Herzig, Wenzel, *M.* **37**, 572). — $C_{11}H_{18}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Essigsäure + Chlorwasserstoff). Zersetzt sich bei ca. 315°. Färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft schwach rosa. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

4.6 (oder 2.6 oder 2.4)-Bis-acetamino-2 (oder 4 oder 6)-acetoxy-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol $C_{17}H_{24}O_4N_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.4.6-Triamino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol-trihydrochlorid mit Acetanhydrid (Herzig, Wenzel, *M.* **37**, 571). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 268—270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Essigester und Alkohol, löslich in Eisessig.

7. Aminoderivate des 1³-Oxy-1.3-dipropyl-benzols $C_{12}H_{18}O = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

1-[γ-Oxy-propyl]-3-[γ-dimethylamino-propyl]-benzol $C_{14}H_{23}ON = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Destillieren der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3065) im Hochvakuum (v. Braun, Neumann, *B.* **52**, 2017). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet im Hochvakuum bei 145—147°. Unlöslich in Alkali. — Gibt bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure im Einschlußrohr Isophthalsäure.

$C_6H_4(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$

Hydroxymethylat $C_{15}H_{27}O_2N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[γ-Oxy-propyl]-3-[γ-dimethylamino-propyl]-benzol und Methyljodid (v. Braun, Neumann, *B.* **52**, 2017). — Die aus dem Jodid mit Silberoxyd erhaltene freie Base liefert bei der Destillation hauptsächlich 1-[γ-Oxy-propyl]-3-[γ-dimethylamino-propyl]-benzol, außerdem wenig Trimethylamin und andere Produkte. — $2C_{15}H_{26}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

c) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. ***Aminoderivat des 2-Oxy-1-propenyl-benzols*** $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Amino-2-oxy-1-propenyl-benzol, 4-Amino-2-propenyl-phenol $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 5-Amino-2-oxy-1-allyl-benzol oder 5-Acetamino-2-oxy-1-allyl-benzol mit stärkster methylalkoholischer Kalilauge im Wasserstoff-Strom (Claisen, *A.* **418**, 111). — Blättchen (aus 70%igem Methanol unter Luftabschluß). Schmilzt je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei ca. 168° oder 172°. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in Natronlauge und in verd. Salzsäure.

$H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:CH \cdot CH_3$

2. ***Aminoderivate des 1¹-Oxy-1-propenyl-benzols*** $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CH_3$.

1³-Amino-1¹-acetoxy-1-propenyl-benzol, γ-Amino-α-acetoxy-α-phenyl-α-propylen $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des 2-Methyl-6-phenyl-1.3-oxazins beim Aufbewahren der wäßr. Lösung (Gabriel, *A.* **409**, 314). — Bei der Einw. von Kaliumdicarbonat auf das Hydrochlorid in

wäßr. Lösung entsteht β-Acetamino-propiophenon. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 135—136° (Zers.).

1³-Amino-1¹-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, γ-Amino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylen $C_{16}H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Hydrochlorid des 2.6-Diphenyl-1.3-oxazins beim Erwärmen mit stark verd. Salzsäure (GABRIEL, *A.* **409**, 311). — Bei der Einw. von Ammoniak, Alkalicarbonat oder Alkalidicarbonat auf die wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht β-Benzamino-propiophenon. Das Hydrochlorid liefert mit Bromwasser α-Brom-β-amino-propiophenon und Benzoesäure. — $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$. Stäbchen. F: 184—184,5°. — Nitrat. Nädelchen. F: 145—146° (Zers.). Schwer löslich in verd. Salpetersäure. — $2\,C_{16}H_{15}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Krystalle.

1³-Acetamino-1¹-benzoyloxy-1-propenyl-benzol, γ-Acetamino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylen $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des γ-Amino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylens durch kurzes Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 100° (GABRIEL, *A.* **409**, 311). — Nadeln (aus Essigester). F: 121°.

3. *Aminoderivate des 2-Oxy-1-allyl-benzols* $C_9H_{10}O = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Amino-2-oxy-1-allyl-benzol, 4-Amino-2-allyl-phenol $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitroso-2-allyl-phenol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 366) mit Schwefelammonium (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2203; CLAISEN, *A.* **418**, 101) oder mit Zinkstaub und Ammoniumcarbonat-Lösung auf dem Wasserbad (CL., *A.* **418**, 100). Durch mehrstündiges Kochen von 4-Amino-phenol-allyläther mit hochsiedendem Petroleum im Wasserstoff-Strom (CL., *A.* **418**, 111). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol, 25%igem Methanol oder Benzol). F: 112,5—113,5° (korr.) (J., H.), 113,5—114° (CL.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Benzol (J., H.). Löst sich leicht in Mineralsäuren, Alkalilaugen und konz. Ammoniak (CL.). Die Lösungen in Alkali werden allmählich braun (J., H.; CL.). — Färbt sich beim Aufbewahren graubraun (CL.). Geht beim Kochen mit stärkster methylalkoholischer Kalilauge im Wasserstoff-Strom in 5-Amino-2-oxy-1-propenyl-benzol über (CL.). — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid zuerst eine Purpurfärbung, dann einen braunen Niederschlag (J., H.).

$CH_2 \cdot CH:CH_2$ / $\cdot OH$ / $H_2N \cdot$

4-Amino-2-allyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-2-allyl-phenoxyessigsäure mit 25%iger Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2204). — Blättchen. F: 193,5—194° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt, in Wasser suspendiert, mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

5-Acetamino-2-oxy-1-allyl-benzol, 4-Acetamino-2-allyl-phenol $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot OH$. *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-1-allyl-benzol durch Einw. von Acetanhydrid (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2203; CLAISEN, *A.* **418**, 102). Aus 4-Acetamino-phenol-allyläther durch 8-stdg. Erhitzen auf 180° im Wasserstoff-Strom oder besser durch Kochen mit Dimethylanilin im Wasserstoff-Strom (CL., *A.* **418**, 107). — Blättchen (aus Benzol oder 50%iger Essigsäure). F: 93° (CL.), 93—93,5° (korr.) (J., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure (J., H.). Unlöslich in kalten verdünnten Mineralsäuren, löst sich leicht in Alkalilauge und konz. Ammoniak (CL.). — Lagert sich bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure in 5-Acetamino-2-methyl-cumaran um (CL., *A.* **418**, 108). Geht beim Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge im Wasserstoff-Strom in 5-Amino-2-oxy-1-propenyl-benzol über (CL., *A.* **418**, 112). — Gibt, in Wasser suspendiert, mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die allmählich in Grünlichgrau übergeht (J., H.).

5-Acetamino-2-äthoxy-1-allyl-benzol, 4-Acetamino-2-allyl-phenol-äthyläther $C_{13}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-2-allyl-phenol mit Äthyljodid und Kaliumcarbonat in Alkohol (CLAISEN, *A.* **418**, 108). — Blättchen (aus Benzol + Benzin oder aus verd. Alkohol). F: 121,5°.

5-Acetamino-2-allyloxy-1-allyl-benzol, 4-Acetamino-2-allyl-phenol-allyläther $C_{14}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-2-allyl-phenol mit Allylbromid und Kaliumcarbonat in Aceton (CLAISEN, *A.* **418**, 112). — Blättchen (aus Benzol oder 50%iger Essigsäure). F: 111,5—112°. — Liefert beim Kochen mit Dimethylanilin im Wasserstoff-Strom 4-Acetamino-2.6-diallyl-phenol.

4-Acetamino-2-allyl-phenoxyessigsäure $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-2-allyl-phenol mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2203). — Krystalle (aus Xylol). F: 181—183° (korr.). Löslich in kaltem Aceton und Essigsäure, schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Xylol.

4. ***Aminoderivate des 2-Oxy-1-isopropenyl-benzols*** $C_9H_{10}O = CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Brom-γ-anilino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-α-propylen $C_{15}H_{13}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Erwärmen von α.γ-Dibrom-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-α-propylen mit Anilin auf dem Wasserbad (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 312). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 131°.

$CHBr:C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$; Ring mit ·OH, Br· und ·Br

O.N-Diacetylderivat $C_{19}H_{16}O_3NBr_3 = CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:CHBr)\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-γ-anilino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-α-propylen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 312). — Nädelchen (aus Benzin). F: 154°.

5. ***Aminoderivate des 1-Oxy-hydrindens*** $C_9H_{10}O = \overset{CH_2-CH_2}{C_6H_4\cdot CH\cdot OH}$.

2-Amino-1-oxy-hydrinden, 1-Oxy-hydrindamin-(2) $C_9H_{11}ON = H_2N\cdot C_9H_8\cdot OH$.

a) ***d-2-Amino-1-oxy-hydrinden, d-1-Oxy-hydrindamin-(2)*** $C_9H_{11}ON = \overset{CH_2-CH\cdot NH_2}{C_6H_4\cdot CH\cdot OH}$. *B.* Zu einer wäßr. Lösung von 2 Mol dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden-hydrochlorid gibt man eine konz. Lösung von fast 1 Mol des Ammoniumsalzes der α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure; man impft die Lösung mit dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des l-2-Amino-1-oxy-hydrindens [ursprünglich erhalten durch Eindampfen eines kleinen Teils der Lösung zu einem Sirup und langsame Krystallisation desselben aus Essigester] und fällt nach der Abscheidung des α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats der l-Base aus der eingedampften Mutterlauge die noch unreine d-Base mit konz. Kalilauge aus, führt sie ins Hydrochlorid über und setzt dieses mit dem Ammoniumsalz der α-Brom-[l-campher]-π-sulfonsäure um; aus dem α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat des d-2-Amino-1-oxy-hydrindens erhält man die freie Base durch Einw. von konz. Salzsäure und Zersetzung des Hydrochlorids mit konz. Kalilauge (POPE, READ, *Soc.* **101**, 764, 768). Das Hydrobromid entsteht bei der Einw. von Brom auf 3-[d-1-Oxy-hydrindyl-(2)-aminomethylen]-d-campher (S. 265) in Alkohol (P., R., *Soc.* **103**, 449). — Nadeln (aus Benzol). F: 142°. Sehr wenig löslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +22,9° (in Wasser; c = 1). Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser, Alkohol und Aceton bei 20°: P., R. Zeigt in Aceton und Alkohol Mutarotation. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: P., R., *Soc.* **105**, 813. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,35\times10^{-6}$ (P., R., *Soc.* **105**, 813). — Physiologische Wirkung: IKEDA, *C.* **1916** I, 70.

$C_9H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus wäßr. Aceton) (P., R., *Soc.* **101**, 770). Weniger löslich in Wasser als das Hydrochlorid des dl-2-Amino-1-oxy-hydrindens. $[\alpha]_D^{20}$: +32,7° (in Wasser; c = 0,3). Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: P., R. Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung bei 25°: P., R., *Soc.* **105**, 813. — Hydrobromid. Molekularrotation: P., R., *Soc.* **103**, 449. — $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (P., R., *Soc.* **101**, 771). Drehung des wasserfreien Salzes $[\alpha]_D^{20}$: +29,8° (in Wasser; c = 0,4). Zeigt in wäßr. Aceton Mutarotation. — $C_9H_{11}ON + HNO_3$. Nadeln (aus Aceton + Essigester) (P., R., *Soc.* **101**, 771). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in trocknem Aceton. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: P., R., *Soc.* **105**, 813. — $2C_9H_{11}ON + H_2CO_3$. Pulver. F: ca. 150° (Schwärzung). $[\alpha]_D^{20}$: +30,7° (in Wasser; c = 0,3). Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: P., R., *Soc.* **101**, 775. — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 219° (P., R., *Soc.* **101**, 776). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +16,2° (in Wasser; c = 0,6). Rotationsdispersion wäßr. Lösungen bei 20°: P., R. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208° (P., R., *Soc.* **101**, 776). Sehr wenig löslich in Wasser. Zeigt Mutarotation in Aceton (c = 0,4): $[\alpha]_D^{20}$: +3,5° (nach 30 Minuten), —4,6° (nach 43 Stdn.). Rotationsdispersion in Aceton bei 20°: P., R. — Acetat $C_9H_{11}ON + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Aceton). F: ca. 150° (Schwärzung) (P., R., *Soc.* **101**, 777). $[\alpha]_D^{20}$: +28,3° (in Wasser; c = 0,3). Zeigt Mutarotation in Aceton (c = 0,7): $[\alpha]_D^{20}$: +198° (nach 30 Minuten), +169° (nach 96 Stdn.). — Salz der Chlorsulfoessigsäure $2C_9H_{11}ON + C_2H_3O_5ClS$. Prismen (aus schwach verd. Alkohol). F: 222° (Zers.) (P., R., *Soc.* **105**, 814). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Molekularrotation: P., R. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_9H_{11}ON + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 260° (P., R., *Soc.* **101**, 772). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +31,7° (in Wasser; c = 1,4), +69,2° (in Aceton; c = 0,7). Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser und Aceton bei 20°: P., R. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_9H_{11}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Nadeln mit 1 H_2O (aus Essigester). F: 152° (P., R., *Soc.* **101**, 767). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +68,3° (in Wasser; c = 1,6), +76,7° (in 95%igem Aceton; c = 0,8). — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat $C_9H_{11}ON +$

$C_{10}H_{15}O_4BrS$. $[\alpha]_D^{20}$: —45,5° (in Wasser; c = 0,75) (P., R., *Soc.* **101**, 765). Zeigt in Aceton Mutarotation. Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser und Aceton bei 20°: P., R. Gleicht in den übrigen Eigenschaften dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des l-2-Amino-1-oxy-hydrindens (s. u.).

d-Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amin $C_{18}H_{19}O_2N = \left[\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\text{——} \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot OH \end{matrix}\right]_2 NH$. *B.* Durch fraktionierte Krystallisation des α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats des inakt. spaltbaren Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amins aus Essigester und Zersetzung des schwerer löslichen Salzes mit Ammoniak (Pope, Read, *Soc.* **99**, 2076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: +83,2° (in verd. Salzsäure; c = 0,3). Rotationsdispersion in verd. Salzsäure bei 18°: P., R. — $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{18}$: +46,3° (in stark verd. Salzsäure; c = 0,5). Rotationsdispersion in stark verd. Salzsäure bei 18°: P., R.

d-2-Benzalamino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{15}ON = \begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus d-2-Amino-1-oxy-hydrinden und Benzaldehyd (Pope, Read, *Soc.* **101**, 779). — Prismen (aus Aceton). F: 188°. Mäßig löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +90,1° (in Alkohol; c = 0,3).

3-[d-1-Oxy-hydrindyl-(2)-iminomethyl]-d-campher bezw. **3-[d-1-Oxy-hydrindyl-(2)-aminomethylen]-d-campher** $C_{20}H_{25}O_2N = \begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot N:CH\cdot HC \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot OH \quad OC \end{matrix} > C_8H_{14}$ bezw. $\begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot NH\cdot CH:C \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot OH \quad OC \end{matrix} > C_8H_{14}$. *B.* Aus d-2-Amino-1-oxy-hydrinden und Oxymethylen-d-campher durch kurzes Erwärmen in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (Pope, Read, *Soc.* **103**, 448). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Zeigt starke Mutarotation in Alkohol und Benzol; Endwert der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +302° (in Alkohol; c = 0,5), +153° (in Benzol; c = 0,5). Rotationsdispersion der Lösungen in Alkohol und Benzol bei 20°: P., R. — Liefert bei der Einw. von Brom in alkoh. Lösung das Hydrobromid des d-2-Amino-1-oxy-hydrindens.

d-1-Oxy-hydrindyl-(2)-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot OH \end{matrix}$. F: 245° (Pope, Read, *Soc.* **101**, 780). — Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: —4,5° (in Eisessig; c = 0,4), + 59,2° (in konz. Salzsäure; c = 0,4). Rotationsdispersion von Lösungen in Eisessig und konz. Salzsäure bei 20°: P., R.

b) ***l-2-Amino-1-oxy-hydrinden, l-1-Oxy-hydrindamin-(2)*** $C_9H_{11}ON = \begin{matrix} CH_2\text{—}CH\cdot NH_2 \\ C_6H_4\text{—}CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden mit Hilfe von α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure, s. bei d-2-Amino-1-oxy-hydrinden (S. 264). Das Hydrobromid entsteht aus 3-[l-1-Oxy-hydrindyl-(2)-aminomethylen]-d-campher (S. 266) durch Einw. von Brom und Alkohol (Pope, Read, *Soc.* **103**, 450). — Entspricht in seinen Eigenschaften und denen seiner Salze vollständig dem d-2-Amino-1-oxy-hydrinden. — $C_9H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus wäßr. Aceton) (P., R., *Soc.* **101**, 770). $[\alpha]_D^{20}$: —33,1° (in Wasser; c = 0,27). Rotationsdispersion wäßriger Lösungen bei 20°: P., R. — $C_9H_{11}ON + HBr$. Nadeln (P., R., *Soc.* **103**, 450). $[\alpha]_D^{20}$: —26,4° (in Wasser; c = 0,5). Rotationsdispersion einer wäßr. Lösung bei 20°: P., R. — $C_9H_{11}ON + HNO_3$. $[\alpha]_D^{20}$: —27,8° (in Wasser; c = 0,7) (P., R., *Soc.* **101**, 772). Zeigt in 98%igem Aceton Mutarotation. Rotationsdispersion in Wasser und 98%igem Aceton bei 20°: P., R. — Salz der Chlorjodmethansulfonsäure s. Ergw. Bd. II, S. 20. — Benzoat $C_9H_{11}ON + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Aceton). F: ca. 185° (Schwärzung) (P., R., *Soc.* **101**, 778). $[\alpha]_D^{20}$: —22,2° (in Wasser; c = 0,5). Zeigt Mutarotation in Aceton (c = 0,5): $[\alpha]_D^{20}$: —142° (nach 30 Minuten), —122° (nach 107 Stunden). Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser und Aceton bei 20°: P., R. — Salicylat $C_9H_{11}ON + C_7H_6O_3$. F: 166—167° (P., R., *Soc.* **101**, 778). $[\alpha]_D^{20}$: —21,4° (in Wasser; c = 0,4). Zeigt Mutarotation in Aceton. Rotationsdispersion von Lösungen in Wasser und Aceton bei 20°: P., R. — [d-Campher]-β-sulfonat $C_9H_{11}ON + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln. F: 192° (P., R., *Soc.* **101**, 773). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$: —2,5° (in Wasser; c = 1,3). Zeigt anomale Rotationsdispersion in Wasser und in Aceton und Mutarotation in Aceton. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_9H_{11}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Prismen mit 1½ (oder 1) H_2O (aus Wasser). F: 221° (P., R., *Soc.* **101**, 765). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in Essigester, sehr wenig in Benzol und Aceton. — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat $C_9H_{11}ON + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Entspricht in seinen Eigenschaften vollständig dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des d-2-Amino-1-oxy-hydrindens (S. 264) (P., R., *Soc.* **101**, 767).

1-Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amin $C_{18}H_{19}O_2N = \left[\begin{array}{l}CH_2—CH——\\C_6H_4—CH\cdot OH\end{array}\right]_2 NH$. *B.* Aus einer Lösung des α-Brom-[d-campher]-π-sulfonats des inakt. spaltbaren Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amins in Essigester läßt man das schwerer lösliche Salz des d-Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amins auskrystallisieren und behandelt die Mutterlauge mit Ammoniak (POPE, READ, *Soc.* **99**, 2076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: —83,3° (in verd. Salzsäure; c = 0,3). Rotationsdispersion in verd. Salzsäure bei 18°: P., R. — $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 185°. Leicht löslich in Alkohol. — α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat $C_{18}H_{19}O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 210—215° (P., R., *Soc.* **99**, 2078). $[\alpha]_D^{18}$: +34,0° (in Alkohol; c = 0,5), +5,9° (in sehr verd. Salzsäure; c = 0,3). Rotationsdispersion in Alkohol und stark verd. Salzsäure bei 18°: P., R. — α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat $C_{18}H_{19}O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS + H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 230° bis 232° (P., R., *Soc.* **99**, 2079). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{18}$: —65,9° (in Alkohol; c = 0,5), —82,5° (in sehr verd. Salzsäure; c = 0,3).

3-[1-1-Oxy-hydrindyl-(2)-iminomethyl]-d-campher bezw. 3-[1-1-Oxy-hydrindyl-(2)-aminomethylen]-d-campher $C_{20}H_{25}O_2N = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot N:CH\cdot HC\\C_6H_4—CH\cdot OH \quad OC\end{array}\!\!>C_8H_{14}$ bezw. $\begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot CH:C\\C_6H_4—CH\cdot OH \quad OC\end{array}\!\!>C_8H_{14}$. *B.* Aus 1-2-Amino-1-oxy-hydrinden oder dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden-hydrochlorid durch kurzes Erwärmen mit 3-Oxymethylen-d-campher in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (POPE, READ, *Soc.* **103**, 447, 449). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. Zeigt in Alkohol, Benzol und Eisessig schwache Mutarotation; Endwerte der Drehung $[\alpha]_D^{20}$: +145° (in Alkohol; c = 0,5), +99,1° (in Benzol; c = 0,5), +102° (in Eisessig; c = 0,3). Rotationsdispersion von Lösungen in Alkohol, Benzol und Eisessig bei 20°: P., R. — Liefert bei der Einw. von Brom in alkoh. Lösung das Hydrobromid des 1-2-Amino-1-oxy-hydrindens.

1-2-Benzamino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\C_6H_4—CH\cdot OH\end{array}$. *B.* Aus 1-2-Amino-1-oxy-hydrinden und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, READ, *Soc.* **101**, 779). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; 100 cm³ Aceton lösen bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,3 g 1-2-Benzamino-1-oxy-hydrinden. $[\alpha]_D^{20}$: —58,1° (in Aceton; c = 0,2).

c) ***dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden, dl-1-Oxy-hydrindamin-(2)*** $C_9H_{11}ON = \begin{array}{l}CH_2—CH\cdot NH_2\\C_6H_4—CH\cdot OH\end{array}$ (S. 662). *B.* Neben zwei diastereoisomeren Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-aminen (S. 267) beim Behandeln von 2-Brom-1-oxy-hydrinden mit Ammoniak (D: 0,880) (POPE, READ, *Soc.* **99**, 2074, 2079; **101**, 760; vgl. SPILKER, *B.* **26**, 1542). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 128—129° (P., R.). Löslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Benzol (P., R.). Zieht in krystallisiertem Zustand keine Kohlensäure aus der Luft an; beim Einleiten von Kohlendioxyd in Lösungen der Base in Wasser oder Aceton oder bei der Einw. von Alkalicarbonat auf ein Salz der Base in wäßr. Lösung entsteht das Carbonat (s. u.) (P., R.). Macht aus Ammoniumchlorid-Lösungen Ammoniak frei (P., R.). Fällt aus Eisen-, Chrom- und Aluminiumsalzlösungen die Hydroxyde der Metalle (P., R.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Schuppen (aus wäßr. Aceton). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton (P., R.). — Sulfid. Gelbes amorphes Pulver. F: 125° (Schwarzfärbung). Zersetzt sich an der Luft (P., R.). — $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser) (P., R.). Schwer löslich in Aceton. — Nitrat. Krystallpulver (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_9H_{11}ON + H_2CO_3$. Amorpher Niederschlag. F: 132° (Schwarzfärbung) (P., R.). Wird beim Kochen mit Wasser oder Aceton zersetzt. — $2C_9H_{11}ON + AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 120° (P., R.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich bei ca. 50° unter Bildung eines Silberspiegels. — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 232° (P., R.). Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 227° (P., R.) Leicht löslich in heißem Aceton, schwer in siedendem Wasser und Alkohol. — Acetat $C_9H_{11}ON + C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Aceton). F: ca. 128° (Schwarzfärbung) (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester. — Benzoat. Schuppen (aus Aceton). F: ca. 165° (Schwarzfärbung) (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Salicylat. Nadeln (aus Aceton + Essigester). F: 182° (P., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton. — α-Brom-[dl-campher]-π-sulfonat. *B.* Durch Eindampfen der wäßr. Lösung des Gemisches aus dem α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des 1-2-Amino-1-oxy-hydrindens und dem α-Brom-[l-campher]-π-sulfonat des d-2-Amino-1-oxy-hydrindens (P., R.,

Soc. **101**, 767). Prismen. F: 182°. Leichter löslich in Wasser als das α-Brom-[d-campher]-π-sulfonat des 1-2-Amino-1-oxy-hydrindens, aber schwerer löslich als dasselbe Salz des d-2-Amino-1-oxy-hydrindens.

Inaktives Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amin $C_{18}H_{19}O_2N$ = $\left[\begin{matrix} CH_2—CH—— \\ C_6H_4—CH\cdot OH \end{matrix}\right]_2 NH$. Das *S. 662* beschriebene Produkt ist ein Gemisch aus inakt. spaltbarem Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amin und geringen Mengen inakt. nicht spaltbarem Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amin (POPE, READ, *Soc.* **99**, 2074, 2075).

Inaktive spaltbare Form. *B.* Neben dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden und geringen Mengen der inakt. nicht spaltbaren Form des Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amins beim Behandeln von 2-Brom-1-oxy-hydrinden mit Ammoniak (D: 0,880) (P., R., *Soc.* **99**, 2074). Aus gleichen Mengen der beiden akt. Bis-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-amine (S. 265, 266) (P., R., *Soc.* **99**, 2076). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. — Läßt sich mit α-Brom-[d-campher]-π-sulfonsäure in die optisch akt. Komponenten spalten. — $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Schuppen (aus Wasser). F: 211°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Inaktive nicht spaltbare Form. *B.* s. o. Nadeln. F: 178° (POPE, READ, *Soc.* **99**, 2075).

dl-2-Benzalamino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{15}ON$ = $\begin{matrix} CH_2—CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4\cdot CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden und Benzaldehyd (POPE, READ, *Soc.* **101**, 763). — Prismen (aus Aceton). F: 166°. Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol und Essigester, schwer in Chloroform und Benzol.

dl-2-Benzamino-1-oxy-hydrinden $C_{16}H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix} CH_2—CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_4—CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (POPE, READ, *Soc.* **101**, 763). — Schuppen (aus Alkohol). F: 203°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

dl-1-Oxy-hydrindyl-(2)-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_2—CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ C_6H_4—CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf die wäßr. Lösung eines Salzes von dl-2-Amino-1-oxy-hydrinden (POPE, READ, *Soc.* **101**, 763). — Nadeln (aus Wasser). F: 233°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropenyl-benzols*** $C_{10}H_{12}O$ = $CH_2:C(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

α-Brom-γ-anilino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen $C_{16}H_{14}ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Erwärmen von α.γ-Dibrom-β-[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen mit Anilin (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 292). — Nädelchen (aus Benzin). F: 96°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig und Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

CH_3; Br· ⌬ ·Br; ·OH; $CHBr:C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

O.N-Diacetylderivat $C_{20}H_{18}O_3NBr_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C(:CHBr)\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von α-Brom-γ-anilino-β-[3.5-dibrom-2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FRIES, GROSS-SELBECK, WICKE, *A.* **402**, 292). — Nädelchen (aus Benzin). F: 167°.

2. ***Aminoderivate des 5-Oxy-2-methyl-hydrindens*** $C_{10}H_{12}O$ = $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>CH\cdot CH_3$.

2-Amino-5-oxy-2-methyl-hydrinden $C_{10}H_{13}ON$ = $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetamino-5-oxy-2-methyl-hydrinden mit $20^0/_0$iger Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **50**, 289). — Schwach rötliches Krystallpulver. F: 154°. Schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 229°. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. F: 240°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2-Acetamino-5-oxy-2-methyl-hydrinden $C_{12}H_{15}O_2N$ = $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-2-acetamino-2-methyl-hydrinden

durch Einw. von Natriumnitrit in siedender schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **50**, 288). — Krystalle (aus Wasser). F: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Petroläther.

2-Benzamino-5-benzoyloxy-2-methyl-hydrinden $C_{24}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3<^{CH_2}_{CH_2}>C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 180° (v. BRAUN, DANZIGER, *B.* **50**, 289).

3. ***Aminoderivate des 5-Oxymethyl-hydrindens*** $C_{10}H_{12}O$ = $H_2C<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_3\cdot CH_2\cdot OH$.

6-Dimethylamino-5-oxymethyl-hydrinden $C_{12}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Dimethylamino-hydrinden mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 295). — Zähe, gelbliche Flüssigkeit. Kp_{31}: ca. 200°. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. F: 178° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — Pikrat. Blättchen. F: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

(Formel: $HO\cdot CH_2\cdot$ und $(CH_3)_2N\cdot$ am Benzolring, anelliert mit CH_2–CH_2–CH_2)

Trimethyl-[6-oxymethyl-hydrindyl-(5)]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_2N$ = $H_2C<^{CH_2}_{CH_2}>C_6H_2(CH_2\cdot OH)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 6-Dimethylamino-5-oxymethyl-hydrinden mit Methyljodid (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 295). — Jodid $C_{13}H_{20}ON\cdot I$. F: 177° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3. Aminoderivat des 1-Oxymethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalins $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}\cdot CH_2\cdot OH$.

4-Dimethylamino-1-oxymethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-[ar.-tetrahydro-α-naphthylamin] durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, ARKUSZEWSKI, KÖHLER, *B.* **51**, 287). — Gelbes, sehr zähes Öl. Kp_{10}: 189° bis 196°. — Pikrat. F: 92—94°.

(Formel: $CH_2\cdot OH$ und $N(CH_3)_2$ am Benzolring, anelliert mit CH_2–H_2C–H_2C–CH_2)

d) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

5-Amino-2-oxy-1.3-diallyl-benzol, 4-Amino-2.6-diallyl-phenol $C_{12}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitroso-2.6-diallyl-phenol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 380) durch Reduktion mit Schwefelammonium (CLAISEN, *A.* **418**, 103). Durch Kochen von 4-Acetamino-2.6-diallyl-phenol mit verd. Salzsäure im Wasserstoff-Strom (CL., *A.* **418**, 113). — Prismen (aus Benzin). F: 78,5°.

(Formel: $H_2N\cdot$ am Benzolring mit $\cdot OH$ und zwei $CH_2\cdot CH:CH_2$)

5-Acetamino-2-oxy-1.3-diallyl-benzol, 4-Acetamino-2.6-diallyl-phenol $C_{14}H_{17}O_2N$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_2\cdot CH:CH_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-allyl-phenol-allyläther beim Kochen mit Dimethylanilin im Wasserstoff-Strom (CLAISEN, *A.* **418**, 112). — Blättchen und Nadeln (aus Benzol). F: 85—86°.

e) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Aminoderivate des 1-Oxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

Monoaminoderivate des 1-Oxy-naphthalins.

2-Amino-1-oxy-naphthalin, 2-Amino-naphthol-(1), 1-Oxy-naphthylamin-(2) $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 665*).

S. 665, Z. 6 v. u. statt „B. 19, 248" lies „B. 19, 2483".

(Formel: Naphthalin mit OH in 1 und $\cdot NH_2$ in 2)

2-Amino-naphthol-(1)-äthyläther $C_{12}H_{13}ON = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$ (*S. 666*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{13}ON + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Nadeln. F: 177,5° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

2-Amino-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-phenyl]-[2-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) und β-Naphthylamin in siedendem Eisessig (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 82). — Rotbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 183—184°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Kochen mit o-Nitro-phenylschwefelchlorid in Benzol S-[2-Nitro-phenyl]-N-[1-(2-nitro-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin (Syst. No. 1937). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Spaltet an der Luft Chlorwasserstoff ab.

2-Amino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Nitro-phenyl]-[2-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 160) und β-Naphthylamin in Benzol (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 22). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 157°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol. — Läßt sich diazotieren. Liefert beim Erhitzen mit p-Nitro-phenylschwefelchlorid in Chloroform S-[4-Nitro-phenyl]-N-[1-(4-nitro-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin (Syst. No. 1937). — $C_{16}H_{12}O_2N_2S + HCl$. Nadeln.

2-Amino-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin, [2-Nitro-4-methyl-phenyl]-[2-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{14}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Aus S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-[1-(2-nitro-4-methyl-phenylmercapto)-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin durch Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 122). — Orangerote Nadeln oder Tafeln (aus Methanol). F: 150°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol. — Hydrochlorid. Blaßgelbe Nadeln.

2-Amino-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, [1-Chlor-naphthyl-(2)]-[2-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{14}NClS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 318) beim Erwärmen mit β-Naphthylamin in Eisessig (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 763). Aus N-[Naphthyl-(2)]-S-[1-chlor-naphthyl-(2)]-thiohydroxylamin (Syst. No. 1935) bei kurzem Kochen mit Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (Z., EI.). — Prismen und Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 183—184°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzin. — Läßt sich in Eisessig diazotieren.

[2-Amino-naphthyl-(1)-mercapto]-essigsäure, S-[2-Amino-naphthyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{12}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 2-Methyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol] durch Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 250° und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit chloressigsaurem Kalium (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 17). — Beim Ansäuern der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes erhält man das Lactam der Säure (Syst. No. 4281). — Kaliumsalz. Schwer löslich in Kalilauge.

2-Acetamino-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin $C_{19}H_{16}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-1-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 123). — Gelbe Täfelchen (aus Eisessig + Methanol). F: 136°. Leicht löslich in Eisessig.

2-Diacetylamino-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{20}H_{16}O_4N_2S = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-1-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 83; Z., EISMAYER, *B.* **51**, 764). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzin). F: 183—184°. Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol.

2-Diacetylamino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{20}H_{16}O_4N_2S = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 23). — Blättchen (aus Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwer in Benzin.

2-Diacetylamino-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin $C_{24}H_{18}O_2NClS = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_{10}H_6Cl$. *B.* Aus 2-Amino-1-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 764). — Nadeln (aus Eisessig). F: 153—154°. Löslich in Eisessig und Alkohol.

4-Amino-1-oxy-naphthalin, 4-Amino-naphthol-(1), 4-Oxy-naphthylamin-(1) $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 667*). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitroso-naphthol-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 386) mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (CUSMANO, *R. A. L.* [5] **26** II, 89). Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von Orange I (Syst. No. 2152) (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1063). — *Darst.* Man reduziert 4-Benzolazo-naphthol-(1) in 10%iger NaOH mit $Na_2S_2O_4$ bei 25—50°, kühlt dann die Lösung auf 20° ab, fällt 4-Amino-naphthol-(1) mit konz. Salzsäure (D: 1,16) aus und reinigt es durch Überführung in das Hydrochlorid (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 41). — Beim Erhitzen

(Formel: OH oben, NH_2 unten am Naphthalingerüst)

des Hydrochlorids mit Methanol auf 170—180° im Autoklaven entsteht 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin (Höchster Farbw., D. R. P. 234411; *C.* **1911** I, 1618; *Frdl.* **10**, 179). — Verwendung zum Färben von Pelzen, Haaren und Federn: Höchster Farbw., D. R. P. 286339; *C.* **1915** II, 506; *Frdl.* **12**, 549.

4-Amino-naphthol-(1)-methyläther $C_{11}H_{11}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-methoxy-naphthalin mit Zinnchlorür und Salzsäure (Woroshzow, Ж. **42**, 1465; *C.* **1911** I, 650; II, 611). Bei der Reduktion von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-methyläther oder [Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-methyläther mit Zinn und heißer konzentrierter Salzsäure (W., *Ztschr. Farbenind.* **10**, 170; *C.* **1911** II, 611). — Wurde nicht rein erhalten. Dunkles Öl.

4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther $C_{12}H_{13}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 667).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{13}ON + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Nadeln. F: 177,5° (Sudborough, *Soc.* **109**, 1345).

[4-Amino-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure $C_{12}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von [4-Acetamino-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure mit verd. Salzsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2217). — Nadeln (aus Amylacetat). F: 220—224° (Zers.). — Die wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

4-Formamino-naphthol-(1) $C_{11}H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 669).* Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Agfa, D. R. P. 252915; *C.* **1912** II, 1759; *Frdl.* **11**, 401.

4-Acetamino-naphthol-(1) $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 669).* *B.* Aus [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-acetat durch Schütteln mit konz. Natronlauge bei Zimmertemperatur (Kehrmann, Kissine, *B.* **47**, 3097). — F: 178°.

4-Chloracetamino-naphthol-(1) $C_{12}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf 4-Amino-naphthol-(1) in einem Gemisch aus gleichen Teilen Eisessig und gesättigter Natriumacetat-Lösung (Jacobs, Heidelberger, Rolf, *Am. Soc.* **41**, 460). — Schwach purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 199,5—201,5°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform. — Die wäßr. Suspension gibt mit Eisenchlorid eine violettblaue Färbung.

4-Acetamino-naphthol-(1)-methyläther $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-naphthol-(1)-methyläther und Acetanhydrid (Woroshzow, Ж. **42**, 1465; *C.* **1911** I, 650; II, 611). — Prismen (aus Alkohol). F: 180—181°.

4-Acetamino-naphthol-(1)-äthyläther $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 669).* — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{15}O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 156,5° (Sudborough, *Soc.* **109**, 1345).

[4-Acetamino-naphthyl-(1)-oxy]-essigsäure $C_{14}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4-Acetamino-naphthol-(1) mit Chloressigsäure in Natronlauge (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2217). — Spieße (aus Essigsäure). F: 233—234°. In der Kälte sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem absolutem Alkohol und heißem Eisessig.

4-Amino-1-mercapto-naphthalin, 4-Amino-thionaphthol-(1), [4-Amino-naphthyl-(1)]-mercaptan $C_{10}H_9NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-1-mercapto-naphthalin mit alkoh. Salzsäure in Gegenwart von Zink (Zincke, Schütz, *B.* **45**, 473). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—93°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von α-Naphthylamin. Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkoholischer oder alkalischer Lösung Bis-[4-amino-naphthyl-(1)]-disulfid. Gibt mit Benzaldehyd in Alkohol ω.ω-Bis-[4-benzalamino-naphthyl-(1)-mercapto]-toluol. — Die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten. — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Blättchen.

4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{11}H_{11}NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-1-methylmercapto-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (Zincke, Schütz, *B.* **45**, 477). — Farblose, am Licht violett werdende Nadeln (aus Benzin). F: 54°. Leicht löslich in Eisessig, Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther, weniger löslich in Benzol. Die Lösungen fluorescieren blau. — Läßt sich mit Amylnitrit und Salzsäure, aber nicht mit salpetriger Säure, in das Diazoniumchlorid (Syst. No. 2199) überführen (Z., Sch., *B.* **45**, 636, 639). — Hydrochlorid. Blätter. Wird von Wasser stark hydrolytisch gespalten.

Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd $C_{11}H_{11}ONS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge im Rohr auf 100° (Zincke, Schütz, *B.* **45**, 481). — Krystalle (aus Chloroform

+ Benzol). F: 171—172°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, weniger löslich in Chloroform, kaum löslich in Benzin. Die Lösungen fluorescieren blau. — Liefert in Eisessig mit konz. Salzsäure 3-Chlor-4-amino-1-methylmercapto-naphthalin; reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht neben amorphen Produkten 3-Chlor-4-amino-1-methylmercapto-naphthalin. — Sulfat. Blättchen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen unter Bildung von schwarzen amorphen Produkten.

Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfon $C_{11}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfon mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 483). — Schwach rote Blätter. F: 175°. Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Methanol und Alkohol. — Hydrochlorid. Krystallpulver. Zersetzt sich bei etwa 247°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

4-Amino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, [4-Nitro-phenyl]-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus p-Nitro-phenylschwefelchlorid und α-Naphthylamin in äther. Lösung (ZINCKE, LENHARDT, *A.* 400, 20). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Ockergelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. — Geht bei der Einw. von p-Nitro-phenylschwefelchlorid in Chloroform in 4-Amino-1.3-bis-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin über. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird leicht hydrolytisch gespalten.

Bis-[4-amino-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-thionaphthol-(1) mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in alkoholischer oder alkalischer Lösung (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 475). — Messingglänzende Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Methanol und Alkohol, löslich in heißem Eisessig. — Die Salze werden leicht hydrolytisch gespalten.

4-Dimethylamino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{13}H_{15}NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin oder 4-Acetamino-1-methylmercapto-naphthalin in Methanol im Rohr auf dem Wasserbad (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 480). — Fast farbloses, schwach riechendes Öl. Kp_{16-17}: 199°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Methanol und Alkohol. Die Lösungen fluorescieren blau. — Gibt mit Amylnitrit in Ameisensäure (D: 1,2) 4-Methylmercapto-naphthochinon-(1.2) (Z., SCH., *B.* 45, 644). — Die Salze werden stark hydrolysiert. — Hydrojodid. Tafeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 171—173°. Löslich in Methanol, weniger löslich in Alkohol. — $C_{13}H_{15}NS + HI + I_2$. Grüne metallglänzende Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Methanol, leichter löslich in Eisessig.

4-Benzalamino-1-methylmercapto-naphthalin $C_{18}H_{15}NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin und Benzaldehyd in Alkohol (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 478). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 56°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Gibt mit Chlorwasserstoff in trocknem Äther ein feurigrotes, zersetzliches Salz.

ω.ω-Bis-[4-benzalamino-naphthyl-(1)-mercapto]-toluol, Benzaldehyd-bis-[4-benzalamino-naphthyl-(1)-mercaptal] $C_{41}H_{30}N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-thionaphthol-(1) und Benzaldehyd in Alkohol (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 475). — Gelbes Krystallpulver. F: 68°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, weniger löslich in Benzin und Alkohol. — Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Acetamino-1-mercapto-naphthalin, 4-Acetamino-thionaphthol-(1) $C_{12}H_{11}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$. *B.* Aus 4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 474). — Nadeln (aus Eisessig). F: 173°. Leicht löslich in heißem Eisessig. — Gibt bei der Oxydation Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid. Liefert, in trocknem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff suspendiert, mit 1 Mol Chlor in Kältemischung zunächst Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid, das allmählich in Lösung geht; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhält man [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid. Gibt mit 1 Mol Brom in Schwefelkohlenstoff in Kältemischung das Hydrobromid des [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelbromids. Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Chloroform entsteht das Hydrobromid des N-Acetyl-4-brom-naphthylamins-(1).

4-Acetamino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{13}H_{13}ONS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-thionaphthol-(1) und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* 45, 478). Aus 4-Amino-1-methylmercapto-naphthalin und Essigsäureanhydrid (Z., SCH., *B.* 45, 479). — Nadeln. F: 193°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, Methanol und Alkohol, schwer in Benzol,

Benzin und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd, mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in heißem Eisessig das entsprechende Sulfon. Gibt mit Brom in Eisessig Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfiddibromid (s. u.).

Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd $C_{13}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid mit 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 481). — Blättchen (aus siedendem Wasser oder organischen Lösungsmitteln). F: 183—184°. Kann aus Wasser auch in Krystallen mit $^1/_2H_2O$ vom Schmelzpunkt 109—111° erhalten werden. Sehr leicht löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in Methanol und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, kaum löslich in Benzin. Löst sich in ca. 25 Tln. siedendem Wasser. — Läßt sich mit Wasserstoffperoxyd zu Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfon oxydieren. Gibt in Chloroform bei der Behandlung mit trocknem Bromwasserstoff Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfiddibromid (s. u.). — Bromid, Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfiddibromid $C_{13}H_{13}ONBr_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SBr_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid und Brom in Eisessig (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 479). Beim Behandeln von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd mit Bromwasserstoff in Chloroform (Z., SCH., *B.* **45**, 482). Wurde nicht ganz rein erhalten. Dunkelrotes Krystallpulver. F: 157° (Zers.). Kaum löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich langsam an feuchter Luft. Gibt mit Wasser langsam Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd. Geht beim Kochen mit Eisessig in Methyl-[3-brom-4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid über. Wird durch $NaHSO_3$ in Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid übergeführt.

Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfon $C_{13}H_{13}O_3NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid mit überschüssigem 30%igem Wasserstoffperoxyd in Eisessig auf dem Wasserbad (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 483). Aus Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (Z., SCH., *B.* **45**, 482). — Blätter (aus Eisessig). F: 236°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Methanol und Alkohol, kaum in Benzol, Chloroform und Benzin.

[4-Acetamino-naphthyl-(1)-mercapto]-aceton, [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-acetonyl-sulfid $C_{15}H_{15}O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid (s. u.) und Aceton in Chloroform (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 476). Aus 4-Acetamino-thionaphthol-(1) und Chloraceton in verd. Natronlauge (Z., SCH.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in heißem Eisessig, weniger in Alkohol.

4-Acetamino-1-acetylmercapto-naphthalin, [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-thioacetat $C_{14}H_{13}O_2NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-thionaphthol-(1) und Acetanhydrid (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 475). — Krystalle (aus Benzol). F: 152°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Äther und Benzin.

Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid $C_{24}H_{20}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot S\cdot S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-[4-amino-naphthyl-(1)]-disulfid und Acetanhydrid (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 475). Bei der Reduktion von 4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (Z., SCH., *B.* **45**, 474). Bei der Oxydation von 4-Acetamino-thionaphthol-(1) (Z., SCH., *B.* **45**, 475). Bei der Einw. von Alkohol, Eisessig oder Ameisensäure auf [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid (Z., SCH., *B.* **45**, 476). Aus dem Hydrobromid des [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelbromids durch Einw. von Alkohol oder Eisessig (Z., SCH., *B.* **45**, 477). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265°. Kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in siedendem Eisessig.

[4-Acetamino-naphthyl-(1)]-chlormercaptan, [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid $C_{12}H_{10}ONClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SCl$. *B.* Beim Einleiten von 1 Mol Chlor in eine Suspension von 4-Acetamino-thionaphthol-(1) in trocknem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in Kältemischung scheidet sich zunächst Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid ab, das allmählich in Lösung geht; beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum erhält man [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 476). — Wurde nicht rein erhalten. Hellgelbes Pulver. Löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit gelber Farbe, löslich in Äther, kaum löslich in Benzin. – Bei der Einw. von Alkohol, Eisessig oder Ameisensäure entsteht Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid. [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelchlorid gibt mit Aceton in Chloroform [4-Acetamino-naphthyl-(1)-mercapto]-aceton.

[4-Acetamino-naphthyl-(1)]-brommercaptan, [4-Acetamino-naphthyl-(1)]-schwefelbromid $C_{12}H_{10}ONBrS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SBr$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus äquimolekularen Mengen 4-Acetamino-thionaphthol-(1) und Brom in Schwefelkohlenstoff in Kältemischung (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 477). — $C_{12}H_{10}ONBrS + HBr$. Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Geht bei längerem Aufbewahren

über Schwefelsäure unter Bromwasserstoff-Abspaltung in eine orangefarbene amorphe Masse über. Bei der Einw. von Alkohol oder Eisessig oder von α-Naphthol, Anilin und Dimethylanilin in Benzol-Lösung entsteht Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid.

3-Chlor-4-amino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[3-chlor-4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{11}H_{10}NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd in Eisessig (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 482). — Nadeln (aus Benzin). F: 71°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, weniger löslich in Benzin und Äther. Die Lösungen fluorescieren blau.

S·CH₃ / ·Cl / NH₂ [Formel]

3-Brom-4-amino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[3-brom-4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{11}H_{10}NBrS = H_2N \cdot C_{10}H_5Br \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-4-acetamino-1-methylmercapto-naphthalin mit alkoh. Salzsäure (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 479). Durch Einw. von Bromwasserstoff auf Methyl-[4-amino-naphthyl-(1)]-sulfoxyd in Eisessig (Z., SCH., *B.* **45**, 482 Anm.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwer in Benzin und siedendem Wasser.

3-Brom-4-acetamino-1-methylmercapto-naphthalin, Methyl-[3-brom-4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfid $C_{13}H_{12}ONBrS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5Br \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methyl-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-sulfiddibromid (S. 272) mit Eisessig, neben Methyl-[3-brom-4-amino-naphthyl-(1)]-sulfid (ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 479). — Nadeln (aus Eisessig). F: 232°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, kaum löslich in Benzol und Äther.

5-Amino-1-oxy-naphthalin, 5-Amino-naphthol-(1), 5-Oxy-naphthylamin-(1) $C_{10}H_9ON$, Formel I (*S. 670*). Verwendung zum Färben von Pelzen, Haaren und Federn: Höchster Farbw., D. R. P. 286339; *C.* **1915** II, 506; *Frdl.* **12**, 549.

I. OH / NH₂ [Formel] II. OH / H₂N· [Formel]

6-Amino-1-oxy-naphthalin, 6-Amino-naphthol-(1), 5-Oxy-naphthylamin-(2) $C_{10}H_9ON$, Formel II[1]). Anwendung zur Erzeugung von braunen bis grauen Drucken auf der pflanzlichen Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 271252, 272686; *C.* **1914** I, 1714; *Frdl.* **11**, 748.

N.N'-Bis-[5-oxy-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_3N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in eine alkal. Lösung von 6-Amino-naphthol-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 288750; *C.* **1915** II, 1326; *Frdl.* **12**, 376). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: B. & Co.

7-Amino-1-oxy-naphthalin, 7-Amino-naphthol-(1), 8-Oxy-naphthylamin-(2) $C_{10}H_9ON$, Formel III (*S. 671*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 220532; *C.* **1910** I, 1398; *Frdl.* **10**, 832.

III. OH / H₂N· [Formel] IV. H₂N OH [Formel]

8-Amino-1-oxy-naphthalin, 8-Amino-naphthol-(1), 8-Oxy-naphthylamin-(1) $C_{10}H_9ON$, Formel IV (*S. 671*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 264289; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 383; Höchster Farbw., D. R. P. 233938; *C.* **1911** I, 1469; *Frdl.* **10**, 861.

Diaminoderivate des 1-Oxy-naphthalins.

2.4-Diamino-1-oxy-naphthalin, 2.4-Diamino-naphthol-(1) $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 674*). Liefert mit Natriumnitrit in Salzsäure 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 75).

OH / ·NH₂ / NH₂ [Formel]

2-Amino-4-acetamino-1-oxy-naphthalin $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NH_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Syst. No. 1874) durch Reduktion mit Natriumsulfid in Wasser (KEHRMANN, KISSINE, *B.*

[1]) Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BUCHERER, WAHL, *J. pr.* [2] **103**, 143, 154.

47, 3098). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 636). — $C_{12}H_{12}O_2N_2$ + HCl. Hellgraue Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

2. *Aminoderivate des 2-Oxy-naphthalins* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

Monoaminoderivate des 2-Oxy-naphthalins.

1-Amino-2-oxy-naphthalin, 1-Amino-naphthol-(2), 2-Oxy-naphthylamin-(1) $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 676). B.* Bei der Reduktion von 1-Nitroso-naphthol-(2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 385) mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äther (Cusmano, *R. A. L.* [5] **26** II, 89). Bei der Reduktion von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Eisen und Salzsäure (Pomeranz, D. R. P. 269542; *C.* **1914** I, 591; *Frdl.* **11**, 149). — *Darst.* Man löst 240 g 1-Nitroso-naphthol-(2) in 2500 cm³ 3n-NaOH, leitet Wasserdampf ein, bis die Lösung eine Temperatur von 35° hat und setzt unter Rühren 600 g technisches $Na_2S_2O_4$ (mindestens 85%ig) zu, wobei die Temperatur sich auf 60—65° erhöht; nach ca. ½ Stunde kühlt man die Lösung durch Zugabe von 1 kg Eis auf 20° ab, setzt 500 cm³ konz. Salzsäure (D: 1,16) zu, filtriert den Niederschlag ab, bringt ihn in ein Gemisch von 2,5 l Wasser und 250 cm³ konz. Salzsäure und leitet Dampf ein, so daß die Temperatur des Gemisches innerhalb 10 Minuten auf 85—90° steigt; man rührt bei dieser Temperatur noch ca. 1 Stunde, filtriert heiß, kühlt das Filtrat auf 35—40° ab, filtriert und läßt das Filtrat in 1200 cm³ konz. Salzsäure einlaufen; dabei scheidet sich das Hydrochlorid des 1-Amino-naphthols-(2) sofort ab (Organic Syntheses **11** [New York 1931], S. 8). — Gibt mit Phosgen in Pyridin [Naphtho-1'.2':4.5-oxazolon-(2)] (v. Meyer, *J. pr.* [2] **92**, 258). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit 2-Amino-phenol im Kohlendioxyd-Strom auf 200—260° entsteht 3.4-Benzo-phenoxazin (Syst. No. 4201) (Goldstein, Ludwig-Semelitch, *Helv.* **2**, 657).

S. 677, Zeile 2 v. o. hinter „Paul" *füge ein* „*Z. ang. Ch.* **10**, *24*".

1-Amino-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_{11}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 678). B.* Bei der Reduktion von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-methyläther mit Zinkstaub in Eisessig (Charrier, Ferreri, *G.* **42** II, 121). — Nadeln (aus Wasser). F: 53°. Färbt sich am Licht und an der Luft bald rosa. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Kaliumdichromat einen orangegelben Niederschlag, mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung.

1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther $C_{12}H_{13}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 678). B.* Durch Reduktion von 1-[2-Methoxy-benzolazo]-naphthol-(2)-äthyläther oder 1-[4-Methoxy-benzolazo]-naphthol-(2)-äthyläther mit Zinkstaub in Eisessig (Charrier, Ferreri, *G.* **42** II, 135, 136). — F: 50° (Ch., F.). — Gibt mit Kaliumdichromat einen gelben Niederschlag (Ch., F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 348. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{12}H_{13}ON + C_6H_3O_6N_3$. Purpurschwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 787).

1-Amino-naphthol-(2)-propyläther $C_{13}H_{15}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Nitro-2-propyloxy-naphthalin bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (Charrier, *G.* **46** I, 411). — Nadeln (aus Wasser). F: 45°. Färbt sich am Licht rosa. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

1-Amino-naphthol-(2)-isopropyläther $C_{13}H_{15}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2-isopropyloxy-naphthalin bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (Charrier, *G.* **46** I, 413). — Blättchen (aus Wasser). F: 50°. Färbt sich am Licht schnell rosa. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliches Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb 300°. Färbt sich an feuchter Luft grün.

1-Amino-naphthol-(2)-isobutyläther $C_{14}H_{17}ON = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2-isobutyloxy-naphthalin bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure (Charrier, *G.* **46** I, 415). — Blättchen (aus Wasser). F: 61—62°. Sehr lichtempfindlich.

1-Chloracetamino-naphthol-(2) $C_{12}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 1-Amino-naphthol-(2) und Chloracetylchlorid in Aceton in Gegenwart von Natronlauge (Jacobs, Heidelberger, Rolf, *Am. Soc.* **41**, 460). — Gelbliche Plättchen (aus Alkohol). F: 192—193° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol, löslich in Aceton und heißem Chloroform. — Geht in alkal. Lösung in das Lactam der [1-Amino-naphthyl-(2)-oxy]-essigsäure (Syst. No. 4281) über.

1-Acetamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 679). B.* Beim Kochen von 1-Amino-naphthol-(2)-methyläther mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Eisessig (Charrier, Ferreri, *G.* **42** II, 122). — Prismen (aus sehr verd. Alkohol). F: 178°.

N-Phenyl-N'-[2-oxy-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf [Naphtho-1'.2':4.5-oxazolon-(2)] bei 250° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: *229°*. Leicht löslich in Alkalien.

1-Amino-2-mercapto-naphthalin, 1-Amino-thionaphthol-(2), [1-Amino-naphthyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_9NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SH$ *(S. 681)*. *B.* Beim Verschmelzen von 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-thiazol] mit konz. Kalilauge bei ca. 250° (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 12).

[1-Amino-naphthyl-(2)-mercapto]-essigsäure, S-[1-Amino-naphthyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{12}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 1-Amino-thionaphthol-(2) und chloressigsaurem Kalium in Kalilauge (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 12). — Gelblicher Niederschlag. — Geht bei der Einw. von Salzsäure in das Lactam (Syst. No. 4281) über. — Kaliumsalz. Krystalle. Schwer löslich in Kalilauge.

3-[2-Oxy-anilino]-naphthol-(2) $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-phenol und 2.3-Dioxy-naphthalin im Kohlensäure-Strom auf 160—170°, neben 2.3-Benzo-phenoxazin (KEHRMANN, NEIL, *B.* **47**, 3102). — Krystalle (aus Benzol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Erhitzen über 200° oder beim Aufbewahren in salzsaurer Lösung an der Luft in 2.3-Benzo-phenoxazin über. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen blau.

$\cdot OH$
$\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

3-Benzamino-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 682)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 281448; *C.* **1915** I, 233; *Frdl.* **12**, 380.

4-Acetamino-naphthol-(2) $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 682)*. Liefert mit der berechneten Menge Brom in Eisessig 1.3-Di-brom-4-acetamino-naphthol-(2) (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1965).

$\cdot OH$
$NH \cdot CO \cdot CH_3$

[4-Benzamino-naphthyl-(2)]-benzoat, O.N-Dibenzoyl-[4-amino-naphthol-(2)] $C_{24}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 682)*. *B.* Durch Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-naphthol-(2) mit Benzoylchlorid oder besser mit Benzoylbromid auf 130° (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1962). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188° [1]). — Liefert mit Brom in heißem Alkohol [1 (oder 3)-Brom-4-benzamino-naphthyl-(2)]-benzoat.

Oxalsäure-mono-[3-oxy-naphthyl-(1)-amid], [3-Oxy-naphthyl-(1)]-oxamidsäure $C_{12}H_9O_4N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von [3-Oxy-naphthyl-(1)]-oxamidsäureäthylester mit verd. Natronlauge (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1963). — Nadeln (aus Methanol). F: 219° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und heißem Wasser.

Oxalsäure-äthylester-[3-oxy-naphthyl-(1)-amid], [3-Oxy-naphthyl-(1)]-oxamidsäureäthylester $C_{14}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-naphthol-(2) mit Oxalsäurediäthylester (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1963). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 171°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform und Aceton.

Oxalsäure-amid-[3-oxy-naphthyl-(1)-amid], Mono-[3-oxy-naphthyl-(1)]-oxamid $C_{12}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus [3-Oxy-naphthyl-(1)]-oxamidsäure-äthylester durch Einw. von heißem Ammoniak (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1963). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 260°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und heißem Wasser.

Phthalsäure-mono-[3-oxy-naphthyl-(1)-amid], N-[3-Oxy-naphthyl-(1)]-phthalamidsäure $C_{18}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-naphthol-(2) und Phthalsäureanhydrid in heißem Xylol (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1964). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, kaum löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

[1 (oder 3)-Brom-4-benzamino-naphthyl-(2)]-benzoat $C_{24}H_{16}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5Br \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Benzamino-naphthyl-(2)]-benzoat und Brom in heißem Alkohol (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1964). — Krystalle (aus Alkohol).

[1]) Vgl. jedoch den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

1.3-Dibrom-4-acetamino-naphthol-(2) $C_{12}H_9O_2NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Acetamino-naphthol-(2) und der berechneten Menge Brom in Eisessig (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1965). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (Zers.). Löslich in Natronlauge.

[1.3-Dibrom-4-acetamino-naphthyl-(2)]-acetat $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4Br_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man bromiert 4-Amino-naphthol-(2) in Alkohol mit der berechneten Menge Brom und kocht das Reaktionsprodukt mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (R. MEYER, WOLFSLEBEN, *B.* **44**, 1965). Aus 1.3-Dibrom-4-acetamino-naphthol-(2) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (M., W.). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 230°.

5-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(2) und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 233117; *C.* **1911** I, 1261; *Frdl.* **10**, 192). — Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit $NaHSO_3$ und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung 3-Sulfamino-benzoesäure-[6-oxy-naphthyl-(1)-amid].

·OH

$NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

5-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[6-oxy-naphthyl-(1)]-amid $C_{21}H_{15}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 5-Amino-naphthol-(2) in Gegenwart von Phosphortrichlorid in Toluol (BAYER & Co., D. R. P. 284997; *C.* **1915** II, 294; *Frdl.* **12**, 183). — Graues Pulver. Löst sich in heißer Sodalösung. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: B. & Co.

7-Amino-2-oxy-naphthalin, 7-Amino-naphthol-(2), 7-Oxy-naphthylamin-(2) $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 684*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 293473; *C.* **1916** II, 439; *Frdl.* **12**, 918.

$H_2N\cdot$ ·OH

N-Phenyl-N'-[7-oxy-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2) und Phenylisocyanat (BAYER & Co., D. R. P. 288750; *C.* **1915** II, 1326; *Frdl.* **12**, 376). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: B. & Co.

7-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[7-oxy-naphthyl-(2)-amid] $C_{21}H_{15}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 7-Amino-naphthol-(2) mit Thionylchlorid in Solventnaphtha (BAYER & Co., D. R. P. 284997; *C.* **1915** II, 294; *Frdl.* **12**, 183). — Graugelbes Pulver. Löst sich in heißer Sodalösung. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: B. & Co.

7-[4-Oxy-3-carboxy-benzolsulfamino]-naphthol-(2), Salicylsäure-{sulfonsäure-(5)-[7-oxy-naphthyl-(2)-amid]} $C_{17}H_{13}O_6NS = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Salicylsäure-sulfochlorid-(5) mit 7-Amino-naphthol-(2) bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 75° (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 217—218° (Zers.).

8-Nitroso-7-amino-2-methoxy-naphthalin, 8-Nitroso-7-amino-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Ist desmotrop mit 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 634).

NO

$H_2N\cdot$ $\cdot O\cdot CH_3$

8-Nitroso-7-methylamino-2-methoxy-naphthalin, 8-Nitroso-7-methylamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{12}H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO)\cdot O\cdot CH_3$. Ist desmotrop mit 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 635).

8-Nitroso-7-äthylamino-2-methoxy-naphthalin, 8-Nitroso-7-äthylamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{13}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(NO)\cdot O\cdot CH_3$. Ist desmotrop mit 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-äthylimid-(2)-oxim-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 635).

8-Nitroso-7-methylnitrosamino-2-methoxy-naphthalin, 8-Nitroso-7-methylnitrosamino-naphthol-(2)-methyläther, Methyl-[1-nitroso-7-methoxy-naphthyl-(2)]-nitrosamin $C_{12}H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_{10}H_5(NO)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)-methylimid-(2)-oxim-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 635) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 29). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°.

8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitro-2.7-dimethoxy-naphthalin durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160—200° unter Druck (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 38). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in heißem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — Die Salze werden durch Wasser zersetzt. — Hydrobromid. Gelbe Blättchen. F: 159—160° (geringe Zersetzung). — Pikrat $C_{11}H_{10}O_3N_2+C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln (aus Methanol). F: 125°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser.

8-Nitro-7-methylamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Nitro-2.7-dimethoxy-naphthalin durch Erhitzen mit alkoh. Methylamin-Lösung auf 160—165° unter Druck (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 40). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin). F: 149—150°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser. Löst sich in Salzsäure mit dunkelgelber Farbe.

8-Nitro-7-benzalamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther mit Benzaldehyd auf 100—140° (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 40). — Rötliche Warzen (aus Äther + Petroläther). F: 126—127°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, ziemlich schwer in Petroläther. — Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zersetzt. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen zuerst braun, dann violett.

8-Nitro-7-salicylalamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{14}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 40). — Hellbraune Nadeln (aus Ligroin + Petroläther). F: 202°.

8-Nitro-7-acetamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{13}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther mit Acetanhydrid oder mit Acetylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

8-Nitro-7-benzamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther und Benzoylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 39). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 203° bis 204°.

8-Acetamino-naphthol-(2) $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 686*). Verwendung zur Darstellung beizenfärbender Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 263192; *C.* **1913** II, 731; *Frdl.* **11**, 402.

8-Benzamino-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Krystalle. F: 208° bis 209° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[2-Chlor-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 158—160° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[4-Chlor-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 230—231° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[2.4-Dichlor-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 186—187° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[2.6-Dichlor-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 230—232° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[2-Nitro-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 227—228° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560).

8-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: 204—205° (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560). — Verwendung zur

Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF, D. R. P. 283742; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 377.

8-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. F: ca. 255—260° (Zers.) (BASF, D. R. P. 296991; *C.* **1917** I, 718; *Frdl.* **13**, 560).

8-[Methyl-benzoyl-amino]-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Kalischmelze und Einw. von Benzoylchlorid auf das entstandene 8-Methylamino-naphthol-(2) (BASF, D. R. P. 288963, 297414; *C.* **1916** I, 83; **1917** I, 981; *Frdl.* **12**, 379; **13**, 561). — Krystalle. F: ca. 186° bis 187°. Sehr wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF.

8-[Äthyl-benzoyl-amino]-naphthol-(2) $C_{19}H_{17}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) durch Kalischmelze und Einw. von Benzoylchlorid auf das entstandene 8-Äthylamino-naphthol-(2) (BASF, D. R. P. 288963, 297414; *C.* **1916** I, 83; **1917** I, 981; *Frdl.* **12**, 379; **13**, 561). — F: ca. 224—225°. Sehr wenig löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF.

8-[Äthyl-(2-chlor-benzoyl)-amino]-naphthol-(2) $C_{19}H_{16}O_2NCl$ = $C_6H_4Cl \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 2-Chlor-benzoylchlorid auf das durch Kalischmelze von 8-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) erhaltene 8-Äthylamino-naphthol-(2) (BASF, D. R. P. 288963, 297414; *C.* **1916** I, 83; **1917** I, 981; *Frdl.* **12**, 379; **13**, 561). — Krystalle. F: 232—233°. Sehr wenig löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Verwendung zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser: BASF.

8-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(2), 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-[7-oxy-naphthyl-(1)-amid] $C_{21}H_{15}O_3N$ = $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-[7-oxy-naphthyl-(1)-amid] mit verd. Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 296446; *C.* **1917** I, 546; *Frdl.* **13**, 295). — Krystalle (aus Eisessig). F: 216—217°. Löst sich in heißer Sodalösung und verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

8-[3-Acetoxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(2), 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-[7-oxy-naphthyl-(1)-amid] $C_{23}H_{17}O_4N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(2) und 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in Toluol durch Einw. von Sodalösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 296446; *C.* **1917** I, 546; *Frdl.* **13**, 295). — Graues Pulver. F: 198—200°. Unlöslich in Sodalösung.

8-p-Toluolsulfamino-naphthol-(2) $C_{17}H_{15}O_3NS$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 285230; *C.* **1915** II, 212; *Frdl.* **12**, 378; BAYER & Co., D. R. P. 290078; *C.* **1916** I, 350; *Frdl.* **12**, 330.

8-[4-Oxy-3-carboxy-benzolsulfamino]-naphthol-(2), Salicylsäure-{sulfonsäure-(5)-[7-oxy-naphthyl-(1)-amid]} $C_{17}H_{13}O_6NS$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von Salicylsäure-sulfochlorid-(5) mit 8-Amino-naphthol-(2) in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung auf 75° (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 173). — Krystalle (aus Eisessig). F: 257—258° (Zers.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 274081; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 324.

Diaminoderivat des 2-Oxy-naphthalins.

7.8-Diamino-naphthol-(2)-methyläther $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-7-amino-naphthol-(2)-methyläther durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 42). — Nadeln (aus Wasser). F: 188°. Verändert sich rasch unter Färbung. — Das Hydrochlorid gibt in wäßr. Lösung mit wenig Eisenchlorid eine grünblaue Färbung, mit mehr Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen blau, dann violett. — $C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Nadeln oder Büschel. Sintert von ca. 200° an; F: 234—235°.

[Formel: NH_2; $H_2N \cdot$ Naphthalinring $\cdot O \cdot CH_3$]

2. Aminoderivate des 2-Oxy-1-methyl-naphthalins [1-Methyl-naphthols-(2)] $C_{11}H_{10}O$ = $CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

1-Aminomethyl-naphthol-(2)-methyläther $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 688*). Gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-carbinol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 674).

[Formel: $CH_2 \cdot NH_2$; Naphthalinring $\cdot O \cdot CH_3$]

1-[Chloracetamino-methyl]-naphthol-(2)-methyläther $C_{14}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 689)*. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

1-[Chloracetamino-methyl]-naphthyl-(?)-acetat $C_{15}H_{14}O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 1-[Chloracetamino-methyl]-naphthol-(2) und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 689). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 169—170° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, schwer in kaltem Essigester. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

1-[Jodacetamino-methyl]-naphthyl-(2)-acetat $C_{15}H_{14}O_3NI = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2I$. *B.* Durch Einw. von Natriumjodid auf 1-[Chloracetamino-methyl]-naphthyl-(2)-acetat in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 689). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 188—190° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des 4-Oxy-1-äthyl-naphthalins [4-Äthyl-naphthols-(1)]*** $C_{12}H_{12}O = C_2H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

4-[β-Amino-äthyl]-naphthol-(1), β-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-äthylamin $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von {β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthyl}-carbamidsäureäthylester mit konz. Salzsäure (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1122). — $C_{12}H_{13}ON + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol + absol. Äther). Sintert bei 232°, schmilzt bei 239—240° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

OH

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

4-[β-Acetamino-äthyl]-naphthyl-(1)-acetat $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Hydrochlorids des 4-[β-Amino-äthyl]-naphthols-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1123). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 139—140°.

4-[β-Benzamino-äthyl]-naphthyl-(1)-benzoat $C_{26}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Hydrochlorid des 4-[β-Amino-äthyl]-naphthols-(1) in Natronlauge (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1123). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203—204°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser.

{β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthyl}-carbamidsäureäthylester $C_{16}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-propionsäurehydrazid durch Einw. von Natriumnitrit in heißer verdünnter Salzsäure und Kochen des entstandenen Azids mit Alkohol (WINDAUS, BERNTHSEN-BUCHNER, *B.* **50**, 1122). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther, sehr wenig in Wasser.

2. ***Aminoderivat des Methyl-α-naphthyl-carbinols*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

β-Acetamino-α-oxy-α-[naphthyl-(1)]-äthan, Acetaminomethyl-α-naphthyl-carbinol $C_{14}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Acetaminomethyl-α-naphthyl-keton mit Natriumamalgam in Alkohol bei 70—75° (PICTET, MANEVITCH, *C.* **1913** I, 1032). — Nädelchen (aus Benzol). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, weniger in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt mit Phosphorpentoxyd in siedendem Xylol 1-Methyl-5.6-benzo-isochinolin.

3. ***Aminoderivat des Methyl-β-naphthyl-carbinols*** $C_{12}H_{12}O = C_{10}H_7 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

β-Methylamino-α-methoxy-α-[naphthyl-(2)]-äthan, Methylaminomethyl-β-naphthyl-carbinolmethyläther $C_{14}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Man setzt β-Naphthylmagnesiumbromid mit Methyl-[α-chlor-β-brom-äthyl]-äther in Äther um und erhitzt das bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes erhaltene β-Brom-α-methoxy-α-[naphthyl-(2)]-äthan mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 100° (MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 603). — Vasomotorische Wirkung: M., *Bl.* [4] **25**, 607. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in kaltem Wasser. — $2C_{14}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

4. **Aminoderivat eines Tetrahydrofluorenols** $C_{13}H_{14}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_8 \end{matrix} > CH \cdot OH$.

Bis-benzamino-tetrahydro-fluorenol (?) $C_{27}H_{24}O_3N_2$ = $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2 \begin{matrix} \\ | \\ C_6H_8 \end{matrix} > CH \cdot OH$ (?). *B.* Aus Dinitro-tetrahydro-fluorenon(?) (Ergw. Bd. VII bis VIII, S. 214) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Benzoylierung der entstandenen Base (PICTET, RAMSEYER, *B.* **44**, 2494; *A. ch.* [9] **10**, 305). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder Alkohol). F: 150°.

f) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Amino-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 690)*. *B.* Bei der Reduktion von 5-Benzolazo-2-oxy-diphenyl (Syst. No. 2121) mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 602). — Nadeln (aus Benzol). F: 201°.

4'-Amino-2-oxy-diphenyl $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach FINZI, *G.* **61**, 35. — *B.* Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenol und konz. Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin, anscheinend auch bei der Einw. auf Azidobenzol (BAMBERGER, *A.* **390**, 161). — Nadeln (aus Toluol). F: 181—182° (F.). Sehr wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien und Säuren (B.). — Gibt mit Eisenchlorid und Salzsäure in der Wärme eine rote Färbung (B.).

2. *Aminoderivate des 3-Oxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Diamino-3-äthoxy-diphenyl, 3-Äthoxy-benzidin $C_{14}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 691)*. Liefert beim Acetylieren mit 1 Mol Acetanhydrid in verd. Alkohol in der Kälte ca. 75% N'-Acetyl-3-äthoxy-benzidin und ca. 25% N.N'-Diacetyl-3-äthoxy-benzidin (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 720, 725).

4-Amino-4'-acetamino-3-äthoxy-diphenyl, N'-Acetyl-3-äthoxy-benzidin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Acetylieren von 3-Äthoxy-benzidin mit Acetanhydrid in verd. Alkohol, neben N.N'-Diacetyl-3-äthoxy-benzidin (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 725). — Blättchen (aus Wasser). F: 137—138°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

4.4'-Bis-acetamino-3-äthoxy-diphenyl, N.N'-Diacetyl-3-äthoxy-benzidin $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 240° (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 725). Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Essigester und Chloroform, unlöslich in Benzol und Wasser.

3. *Aminoderivat des 4-Oxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4'-Amino-4-oxy-diphenyl $C_{12}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ *(S. 692)*. *B.* Beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit 5 Mol Phenol in verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, *A.* **390**, 152). — Nadeln (aus Anisol). F: 271,5°. Sehr wenig löslich in Amylalkohol, schwer in Eisessig, Aceton und Alkohol. Löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Beim Diazotieren in salzsaurer Lösung und Erwärmen der Diazolösung auf dem Wasserbad erhält man 4.4'-Dioxy-diphenyl. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid eine grünbraune Färbung, die beim Erwärmen grauviolett wird. — Hydrochlorid. Blättchen. Schwer löslich. — Sulfat. Blättchen. Sehr wenig löslich.

4. *Aminoderivat des 5-Oxy-acenaphthens* $C_{12}H_{10}O$ (Formel I).

4-Amino-5-oxy-acenaphthen $C_{12}H_{11}ON$ (Formel II). *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-5-oxy-acenaphthen mit $Na_2S_2O_4$ in Alkohol (SACHS, MOSEBACH, *B.* **44**, 2859). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol + $Na_2S_2O_4$). F: 159°. — Ist sehr unbeständig. Beim Durchleiten von Luft durch die alkoh. Lösung scheidet sich ein blauschwarzes Pulver ab.

2. Aminoderivate des α-Oxy-diphenylmethans (Diphenylcarbinols) $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2CH \cdot OH$.

Monoaminoderivate des Diphenylcarbinols.

3-Amino-diphenylcarbinol, 3-Amino-benzhydrol $C_{13}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Amino-benzophenon mit Natriumamalgam und Alkohol (Esselen, Clarke, *Am. Soc.* **36**, 322; Montagne, *R.* **36**, 260). Durch 2-tägiges Kochen von 3-Amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (M., *R.* **36**, 261). — Nadeln (aus Wasser); Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 78° (E., C.), 78,25° (korr.) (M.). Krystallisiert aus Wasser manchmal in einer bei 64° sinternden Form (E., C.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, unlöslich in Kohlenstofftetrachlorid und kaltem Wasser (E., C.). — Wird durch Brom in Chloroform-Lösung nicht gespalten (E., C.).

4-Chlor-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Kochen von 4-Chlor-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 262). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74,75° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4′-Chlor-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Kochen von 4′-Chlor-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 266). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4.4′-Dichlor-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Kochen von 4.4′-Dichlor-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 268). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 94°. — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4-Brom-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ONBr = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Kochen von 4-Brom-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 264). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78,5° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4′-Brom-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ONBr = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch zweitägiges Kochen von 4-Brom-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 267). — Krystalle (aus Benzol). F: 87,25° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4.4′-Dibrom-3-amino-benzhydrol $C_{13}H_{11}ONBr_2 = C_6H_4Br \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Durch 2-tägiges Kochen von 4.4′-Dibrom-3-amino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (Montagne, *R.* **36**, 269). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116,75° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4-Dimethylamino-diphenylcarbinol, 4-Dimethylamino-benzhydrol $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 696).* Liefert mit Brom in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur Benzaldehyd und 4-Brom-dimethylanilin (Esselen, Clarke, *Am. Soc.* **36**, 316). Die gleichen Spaltprodukte entstehen bei der Bromierung in Eisessig oder verd. Salzsäure (Kohler, Patch, *Am. Soc.* **38**, 1208). Analog reagiert Chlor in Chloroform (E., C.). Bei der Einw. von Brom in Chloroform bei —80° oder von Jod in Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ebenfalls Benzaldehyd (E., C.). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° Benzaldehyd und p-Nitroso-dimethylanilin (K., P.). Mit Salpetersäure (D: 1,50) in Eisessig erfolgt Aufspaltung unter Bildung von Benzaldehyd (K., P.).

4-Dimethylamino-benzhydrol-äthyläther $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 697).* Liefert mit Brom Benzaldehyd und 4-Brom-dimethylanilin (Kohler, Patch, *Am. Soc.* **38**, 1209).

4-Salicylalamino-benzhydrol $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-benzhydrol und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (Torrey, Porter, *Am. Soc.* **33**, 58). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 76—79°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. — Wird durch Wasser hydrolysiert.

4-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzhydrol, 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-(α-oxy-benzyl)-anil] $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N{:}CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-benzhydrol und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in siedendem Alkohol (Torrey, Porter, *Am. Soc.* **33**, 59). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 167,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Benzol. Leicht löslich in Alkalien.

3-Brom-4-dimethylamino-benzhydrol $C_{15}H_{16}ONBr = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-4-dimethylamino-benzophenon mit Aluminiumamalgam in Alkohol bei Zimmertemperatur (Esselen, Clarke, *Am. Soc.* **36**, 318). — Nicht

rein isoliert. Gelbes zähes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl. Kp_{55-60}: ca. 275° (Zers.). Mischbar mit Äther, Benzol, heißem Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, nicht mischbar mit Wasser. — Gibt mit Brom in Chloroform Benzaldehyd und N.N-Dimethyl-2.4-dibrom-anilin (?).

3.5-Dibrom-4-amino-benzhydrol $C_{13}H_{11}ONBr_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzophenon durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in heißem verdünntem Alkohol (CLARKE, ESSELEN, *Am. Soc.* **33**, 1139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147,5°. Löslich in Äther und Aceton, löslich in der Wärme in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform Benzaldehyd und 2.4.6-Tribrom-anilin.

4'-Nitro-4-methylamino-benzhydrol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 697)*. Gelbe Nadeln (aus 25%igem Alkohol). F: 113° (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 314). — Liefert mit Brom in Chloroform 4-Nitro-benzaldehyd und N-Methyl-2.4-dibrom-anilin.

4'-Nitro-4-dimethylamino-benzhydrol $C_{15}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ *(S. 697)*. Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-dimethylanilin (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 319).

4'-Nitro-4-diäthylamino-benzhydrol $C_{17}H_{20}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 697)*. Gibt mit Brom in Chloroform 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Brom-diäthyl-anilin (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 321).

Diaminoderivate des Diphenylcarbinols.

3.3'-Diamino-diphenylcarbinol, 3.3'-Diamino-benzhydrol $C_{13}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 698)*. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 3.3'-Diamino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *B.* **49**, 2259). Bei der Reduktion von 3.3'-Diamino-benzophenon (M., *B.* **48**, 1037), 4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon (M., *B.* **49**, 2267) oder 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon (M., *B.* **48**, 1037) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol. — F: 128,5° (korr.).

[Formel: H_2N-Benzolring$\cdot CH(OH) \cdot$Benzolring-NH_2]

4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ON_2Cl_2 = [H_2N \cdot C_6H_3Cl]_2CH \cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *B.* **49**, 2260). — Krystalle (aus Wasser). F: 118,5° (korr.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert.

4-Brom-3.3'-diamino-benzhydrol $C_{13}H_{13}ON_2Br = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot NH_2$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *B.* **49**, 2260). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110,5° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol $C_{13}H_{12}ON_2Br_2 = [H_2N \cdot C_6H_3Br]_2CH \cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon mit alkoh. Kalilauge (MONTAGNE, *B.* **49**, 2261). — Schwach gefärbte Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126° (korr.). — Einw. von alkoh. Kalilauge: M.

3.4'-Diamino-diphenylcarbinol, 3.4'-Diamino-benzhydrol $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ [Formel: H_2N-Benzolring$\cdot CH(OH) \cdot$Benzolring-NH_2 (meta)]. *B.* Bei der Reduktion von 3.4'-Diamino-benzophenon, von 4-Chlor-3.4'-diamino-benzophenon oder von 4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol (MONTAGNE, *B.* **49**, 2271). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Verwittert beim Trocknen bei 100°. Schmilzt nach dem Trocknen bei 123,75° (korr.). — Geht beim Umlösen aus Alkohol bisweilen in ein unlösliches, amorphes Produkt über; dasselbe Produkt erhält man beim Fällen der salzsauren Lösung mit Ammoniak.

4.4'-Diamino-diphenylcarbinol, 4.4'-Diamino-benzhydrol $C_{13}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ *(S. 698)*. Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: WATSON, MEEK, *Soc.* **107**, 1577.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol, Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol, Michlersches Hydrol $C_{17}H_{22}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot OH$ *(S. 698)*. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (MICHLERsches Keton) mit Aluminiumamalgam in 80%igem Alkohol (COHEN, *R.* **38**, 121). — Hellgrüne Blättchen (aus Benzol). F: 96° (C.). Unlöslich in Wasser (C.). Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: WATSON, MEEK, *Soc.* **107**, 1577; SEMPER, *A.* **381**, 240. Die alkoh. Lösung ist entgegen den früheren Angaben farblos; die Blaufärbung wird durch die Gegenwart von Aldehydspuren im verwandten Alkohol hervorgerufen (C.). Thermische Analyse des Systems mit Benzol (Bildung einer

äquimolekularen Verbindung?): SCHMIDLIN, LANG, *B.* **45**, 906, 908. — Wird beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure teilweise, in Gegenwart von wasserfreiem Natriumformiat quantitativ zu 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan reduziert (KOVACHE, *A. ch.* [9] **10**, 241; GUYOT, K., *C. r.* **156**, 1326). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform in der Kälte entstehen 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Brom-dimethylanilin; wird das Chloroform auf dem Wasserbad abgetrieben, so erhält man außer 4-Dimethylamino-benzaldehyd einen blauen Farbstoff (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 320). Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und weniger 4.4'-Bis-dimethylamino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzophenon (Syst. No. 1873) (FISCHL, *M.* **34**, 338); die letzte Verbindung entsteht als Hauptprodukt, wenn man 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und konz. Schwefelsäure auf 100° erhitzt (F., *M.* **34**, 341). Beim Behandeln mit unterphosphoriger Säure in siedendem Alkohol entstehen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylphosphinigsäure (Syst. No. 2284) und 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (FOSSE, *C. r.* **150**, 179; *Bl.* [4] **7**, 233; HINSBERG, *B.* **50**, 472). Über die Kondensation von MICHLERschem Hydrol mit N.N'-Diphenyl-formamidin in verd. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure vgl. REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 66. Beim Erhitzen mit N.N'-Di-o-tolyl-formamidin in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{29}N_3$ (s. u.), in konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{49}H_{56}N_6$ (s. u.); analoge Verbindungen entstehen mit N.N'-Di-m-tolyl-formamidin und N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (R., B., *J. pr.* [2] **86**, 68). — Gibt mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Chloral, Aceton, Benzaldehyd oder Acetophenon blaue Färbungen (COHEN, *R.* **38**, **122**).

S. 699, Zeile 30 und 32 v. o. statt „Höchster Farbw." *bezw.* „Hö. F." *lies* „BAYER & Co."

Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. F: 75,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 792).

Verbindung $C_{24}H_{29}N_3$. *B.* Beim Erhitzen von MICHLERschem Hydrol (s. o.) mit N.N'-Di-o-tolyl-formamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 379) in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 68). — Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 140°. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig einen blauvioletten Farbstoff.

Verbindung $C_{24}H_{29}N_3$. *B.* Beim Erhitzen von MICHLERschem Hydrol mit N.N'-Di-m-tolyl-formamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 400) in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 69). — Blaues Pulver. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig einen blauvioletten Farbstoff.

Verbindung $C_{24}H_{29}N_3$. *B.* Beim Erhitzen von MICHLERschem Hydrol mit N.N'-Di-p-tolyl-formamidin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 419) in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 69). — Flockiger Niederschlag. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig einen Farbstoff, der tannierte Baumwolle blauviolett färbt.

Verbindung $C_{49}H_{56}N_6$. *B.* Beim Erhitzen von MICHLERschem Hydrol mit N.N'-Di-o-tolyl-formamidin in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 70). — Bläuliche Flocken. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig einen blauen Farbstoff.

Verbindung $C_{49}H_{56}N_6$. *B.* Aus MICHLERschem Hydrol und N.N'-Di-p-tolyl-formamidin in konz. Schwefelsäure (REITZENSTEIN, BÖNITSCH, *J. pr.* [2] **86**, 71). — Pulver. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Eisessig einen blaugrünen Farbstoff.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol-methyläther $C_{18}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 702). B.* Aus Leukauramin (S. 98) beim Kochen mit schwach angesäuertem Methanol (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2921).

Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-äther $C_{34}H_{42}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot O \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 703). B.* Zur Bildung aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol nach MÖHLAU, HEINZE (*B.* **35**, 361) vgl. FISCHL, *M.* **34**, 340. — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 202—204°.

4.4'-Bis-diäthylamino-benzhydrol, Tetraäthyl-4.4'-diamino-benzhydrol $C_{21}H_{30}ON_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot OH$ *(S. 703). B.* Durch Oxydation von salzsaurem 4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmethan mit Bleidioxyd in stark verdünnter Essigsäure (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1761). Durch Reduktion von 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (V., K., *B.* **46**, 1761). — Krystalle (aus Petroläther). F: 78°. — Durch Erhitzen mit Phenol und konz. Salzsäure entsteht 4'.4''-Bis-diäthylamino-4-oxy-triphenylmethan (S. 293).

2.2'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-benzhydrol $C_{17}H_{20}ON_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dichlor-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan mit Bleidioxyd in Salzsäure + Essigsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **46**,

3464). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 121°. Löslich in heißem Eisessig mit blauer Farbe. — Gibt mit Dimethylanilin in saurer Lösung 2.2′-Dichlor-4.4′.4″-tris-dimethylamino-triphenylmethan (S. 100).

[4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthrachinonyl-(2)-sulfon $C_{31}H_{28}O_4N_2S$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von MICHLERschem Hydrol mit Anthrachinon-β-sulfinsäure in Essigsäure bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (HINSBERG, *B.* **50**, 472). — Braunrote Blättchen (aus Chloroform + Methanol). F: 220°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform mit brauner, in Eisessig mit blauer Farbe.

3. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des α-Oxy-α.β-diphenyl-äthans (Phenylbenzylcarbinols)*** $C_{14}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinol (Diphenyloxäthylamin und Isodiphenyloxäthylamin) $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

a) ***Inakt. Diphenyloxäthylamin*** $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ *(S. 706)*. Vgl. auch unter c) auf S. 285. *B.* Durch Reduktion von α-Benzoinoxim mit Zinkstaub und Natronlauge bei 100° (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1649). Beim Hydrieren von β-Benzilmonoxim in salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (RABE, *B.* **45**, 2166; Priv.-Mitt.). — F: 165° (R.), 159° (I., F.). — Gibt bei allmählichem Eintragen in überschüssiges Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung α-Stilbendichlorid (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 293). Das Hydrochlorid liefert mit etwas mehr als 1 Mol Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid α′-Chlor-α-amino-dibenzyl-hydrochlorid (D., SP.). Bei 1-stündigem Kochen mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol entsteht hauptsächlich N-Methyl-diphenyloxäthylamin (I., F.). Bei 3-stündigem Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100° erhält man das Jodmethylat des N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamins (I., F.). Durch Einw. von 10 Mol Methyljodid in wenig Aceton und allmähliches Zufügen von 3 Mol Silberoxyd bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{19}ON$ (s. u.) und deren Silberjodid-Additionsprodukt (I., F.).

O-Methyl-diphenyloxäthylamin, β-Methoxy-α.β-diphenyl-äthylamin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von Benzoinmethyläther-oxim mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Natriumamalgam und Alkohol + Essigsäure (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1653). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert mit salpetriger Säure Hydrobenzoin-monomethyläther. Durch $1^1/_2$-stündiges Kochen mit überschüssigem Methyljodid bildet sich O.N.N-Trimethyl-diphenyloxäthylamin. Bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen mit 1 Mol Silberoxyd und überschüssigem Methyljodid erhält man die Silberjodid-Verbindung des O.N.N-Trimethyl-diphenyloxäthylamin-jodmethylats (S. 285). — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 185° (I., F.).

N-Methyl-diphenyloxäthylamin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von Diphenyloxäthylamin mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1650). — Krystalle (aus Essigester). F: 145—150°. — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 202—203°.

N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamin $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Das im *Hptw.*, *S. 707*, beschriebene Präparat von GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA (*B.* **20**, 494) war ein Gemisch (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1645). — *B.* Durch Einw. von alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf das Jodmethylat des N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamins (S. 285) bei 50° (I., F., *Soc.* **105**, 1651). — Nadeln (aus Benzin). F: 132—133,5°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Kohlenwasserstoffen. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid und $^1/_2$ Mol Silberoxyd in wenig Aceton O.N.N-Trimethyl-diphenyloxäthylamin und die Silberjodid-Verbindung des Jodmethylats von letzterem. — Chloroplatinat. F: 207—208°.

Verbindung $C_{16}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot O \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5\cdot CH\cdot NH(CH_3)_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Einw. von 10 Mol Methyljodid auf 1 Mol Diphenyloxäthylamin in wenig Aceton und allmähliches Zufügen von 3 Mol Silberoxyd, neben der Silberjodid-Verbindung (s. u.) (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1649). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 135—137°. — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht kein Methyljodid. — $C_{16}H_{19}ON + AgI$. Beständig gegen siedendes Wasser; wird durch Kochen mit alkoh. Salzsäure in die Komponenten zerlegt (I., F.).

O.N.N-Trimethyl-diphenyloxäthylamin $C_{17}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch $1^1/_2$-stündiges Kochen von O-Methyl-diphenyloxäthylamin mit über-

schüssigem Methyljodid (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1654). Aus N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamin durch Kochen mit überschüssigem Methyljodid und Silberoxyd in wenig Aceton (I., F., *Soc.* **105**, 1652). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123—125°. — $2C_{17}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 205—206° (unkorr.).

Hydroxymethylat des N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamins $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{22}ON \cdot I$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Diphenyloxäthylamin mit Methyljodid auf 100° (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1651). Beim Behandeln von Diphenyloxäthylamin mit mehr als 3 Mol Methyljodid und Zusatz von 2 Mol Natriummethylat in Methanol (RABE, HALLENSLEBEN, *B.* **43**, 884). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 211—212° (I., F.), 194° (R., H.). Löslich in ca. 15 Tln. heißem Wasser (R., H.). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Base mit Wasser α.β-Diphenyl-äthylenoxyd vom Schmelzpunkt 69° (Syst. No. 2370) und Trimethylamin (R., H.). Durch Einw. von alkoholisch-wäßriger Natronlauge bei 50° bildet sich N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamin (I., F.).

Hydroxymethylat des O.N.N-Trimethyl-diphenyloxäthylamins $C_{18}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Die Silberjodid-Verbindung des Jodids bildet sich bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen von 1 Mol O-Methyl-diphenyloxäthylamin mit 1 Mol Silberoxyd und überschüssigem Methyljodid oder beim Kochen von N.N-Dimethyl-diphenyloxäthylamin mit 0,5 Mol Silberoxyd und überschüssigem Methyljodid in wenig Aceton (IRVINE, FYFE, *Soc.* **105**, 1655, 1652). — $C_{18}H_{24}ON \cdot I + AgI$. Flocken.

N-Chloracetyl-diphenyloxäthylamin $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyloxäthylamin und Chloressigsäureanhydrid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 434). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 194—194,5° (korr.). Schwer löslich in absol. Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, leicht in Aceton. — Löslich in Schwefelsäure mit olivgelber Farbe. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

b) ***Inakt. Isodiphenyloxäthylamin*** $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Vgl. auch unter c).

Hydroxymethylat des N.N-Dimethyl-isodiphenyloxäthylamins $C_{17}H_{23}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{22}ON \cdot I$. *B.* Durch Behandeln von Isodiphenyloxäthylamin mit mehr als 3 Mol Methyljodid und Zusatz von 2 Mol Natriummethylat in Methanol (RABE, HALLENSLEBEN, *B.* **43**, 885). Nadeln (aus Wasser). F: 219°. 1 Tl. löst sich in 10 Tln. heißem Wasser. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Kochen der entstandenen Base mit Wasser α.β-Diphenyl-äthylenoxyd vom Schmelzpunkt 42° und Trimethylamin.

N-Chloracetyl-isodiphenyloxäthylamin $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isodiphenyloxäthylamin und Chloressigsäureanhydrid in siedendem Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 435). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 156—157° (korr.). Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform. — Löslich in Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

c) ***Derivate des Phenyl-[α-amino-benzyl]-carbinols*** $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, ***von denen nicht feststeht, ob sie sterisch dem Diphenyloxäthylamin oder dem Isodiphenyloxäthylamin zuzuordnen sind.***

Phenyl-[α-anilino-benzyl]-carbinol, β-Anilino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan „Hydrobenzoinanilid" $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ *(S. 712)*. Bei Einw. von Phosgen in Toluol entsteht 3.4.5-Triphenyl-oxazolidon-(2) (Syst. No. 4282) CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* **103**, 29).

β-Anilino-α-[carbäthoxy-oxy]-α.β-diphenyl-äthan $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Anilino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan und Chlorameisensäureäthylester in Dimethylanilin (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* **103**, 29). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 114°.

Phenyl-[α-m-toluidino-benzyl]-carbinol, β-m-Toluidino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von ms-m-Toluidino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) mit Natriumamalgam in siedendem Methanol (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* **103**, 29). — Nadeln (aus Methanol). F: 133°. — Liefert mit Phosgen in Toluol 3-m-Tolyl-4.5-diphenyl-oxazolidon-(2).

Phenyl-[α-p-toluidino-benzyl]-carbinol, β-p-Toluidino-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan, „p-Hydrobenzointoluidid" $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 712)*. Reagiert mit Phosgen analog der vorhergehenden Verbindung (CROWTHER, MC COMBIE, *Soc.* **103**, 30).

Phenyl-{α-[naphthyl-(2)-amino]-benzyl}-carbinol, β-[Naphthyl-(2)-amino]-α-oxy-α.β-diphenyl-äthan $C_{24}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von ms-β-Naphthylamino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) mit Natriumamalgam in siedendem Methanol (CROWTHER, MCCOMBIE, *Soc.* **103**, 30). — Krystalle (aus Petroläther). F: 124—125°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert mit Phosgen in heißem Toluol 3.β-Naphthyl-4.5-diphenyl-oxazolidon-(2).

2. ***Aminoderivate des α-Oxy-α.α-diphenyl-äthans (Methyldiphenylcarbinols)*** $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5)_2C(CH_3)\cdot OH$.

Methyl-phenyl-[4-amino-phenyl]-carbinol $C_{14}H_{15}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 4-Amino-benzophenon (PORTER, HIRST, *Am. Soc.* **41**, 1265). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton.

Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{19}ON = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 713)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Dimethylamino-benzophenon nach FECHT (*B.* **40**, 3902) vgl. CLARKE, PATCH, *Am. Soc.* **34**, 915. — Prismen (aus Petroläther). F: 67°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft zuerst gelb, dann rot. Liefert mit 1 Mol Brom in Chloroform Acetophenon und 4-Brom-dimethylanilin-hydrobromid. — Löslich in konz. Salpetersäure mit bernsteingelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein hellroter Niederschlag, der sich bald braun färbt. Gibt mit Eisessig eine gelbe Färbung, die sich bald in Kirschrot umwandelt.

Methyl-phenyl-[3-brom-4-dimethylamino-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{18}ONBr = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_3Br\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Brom-4-dimethylamino-benzophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther; Reinigung über das Oxalat (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38**, 1211). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck. — Gibt mit Brom in Chloroform bei —10° Acetophenon. — Oxalat $C_{16}H_{18}ONBr + C_2H_2O_4$. Krystalle.

3. ***Aminoderivate des α-Oxy-3-methyl-diphenylmethans (3-Methyl-diphenylcarbinols, Phenyl-m-tolyl-carbinols)*** $C_{14}H_{14}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

4-Amino-3-methyl-diphenylcarbinol, 4-Amino-3-methyl-benzhydrol $C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-3-methyl-benzophenon mit Natriumamalgam in Alkohol (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 313). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und heißem Benzol; unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entstehen Benzaldehyd und 3.5-Dibrom-2-amino-toluol. Liefert mit konz. Salzsäure eine amorphe, auch in siedender konzentrierter Schwefelsäure unlösliche Verbindung. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, in kalter konzentrierter Salpetersäure mit gelber Farbe, die beim Kochen der Lösung in Rot übergeht. Die Lösung in Eisessig ist hellrot, sie wird beim Kochen grün und scheidet beim Erkalten eine grünlich-gelbe Verbindung aus, die bei ca. 210° verkohlt.

CH_3
⬡·CH(OH)·⬡·NH_2

6-Amino-3-methyl-diphenylcarbinol, 6-Amino-3-methyl-benzhydrol $C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 714)*. *B.* Zur Bildung aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon nach HANSCHKE (*B.* **32**, 2026) vgl. ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 321. — Krystalle (aus Alkohol). F: 107° [1]). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser. — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entstehen Benzaldehyd und 3.5-Dibrom-4-amino-toluol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, in konz. Salpetersäure mit hellgelber Farbe.

CH_3
⬡·CH(OH)·⬡
NH_2

6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylcarbinol, 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-benzhydrol $C_{18}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan durch Einw. von Bleidioxyd in Essigsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 698). — Krystalle (aus Äther). F: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Geht in saurer Lösung in 6(oder 4')-Methylamino-4'(oder 6)-dimethylamino-3-methyl-diphenylmethan über.

CH_3
$(CH_3)_2N$·⬡·CH(OH)·⬡
$N(CH_3)_2$

---

[1]) Vgl. die abweichende Angabe im *Hptw.*

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{15}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des β-Oxy-α.β-diphenyl-propans (Methyl-phenyl-benzyl-carbinols)*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$.

β-Oxy-α.β-diphenyl-propylamin $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desylaminhydrochlorid (Syst. No. 1873) und Methylmagnesiumjodid (Mc Kenzie, Barrow, *Soc.* **103**, 1335). — Nadeln (aus Petroläther). F: 108,5—109°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser.

2. ***Aminoderivate des α-Oxy-α.α-diphenyl-propans (Äthyl-diphenyl-carbinols)*** $C_{15}H_{16}O = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_5$.

Äthyl-phenyl-[4-amino-phenyl]-carbinol $C_{15}H_{17}ON = C_6H_5\cdot C(C_2H_5)(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Äthylmagnesiumjodid (Porter, Hirst, *Am. Soc.* **41**, 1265). — Platten (aus Ligroin). F: 103°. Löslich in Eisessig.

Äthyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol $C_{19}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Michlerschem Keton und Äthylmagnesiumbromid (Kohler, Patch, *Am. Soc.* **38**, 1210). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 118°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Äther, leicht in heißem Äther und anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Brom in Chloroform 4-Brom-dimethylanilin.

3. ***Aminoderivat des α-Oxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethans (2.2'-Dimethyl-diphenylcarbinols, Di-o-tolyl-carbinols)*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$.

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylcarbinol, 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzhydrol $C_{19}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 719)*. *B.* Zur Bildung aus 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan nach Reitzenstein, Runge (*J. pr.* [2] **71**, 113) vgl. v. Braun, Kruber, *B.* **46**, 3464.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$

4. ***Aminoderivate des α-Oxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethans (3.3'-Dimethyl-diphenylcarbinols, Di-m-tolyl-carbinols)*** $C_{15}H_{16}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot OH$.

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzhydrol $C_{17}H_{22}ON_2 = [CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot OH$ *(S. 720)*.

S. 720, Z. 16—15 v. u. und Zeile 14 v. u. statt „-leukauramin" lies „-[leukauramin G]".

4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzhydrol $C_{19}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CH\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon mit 3%igem Natriumamalgam in siedendem Alkohol (Rassow, Reuter, *J. pr.* [2] **85**, 506). — Pulver (aus Petroläther). F: 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. — Löslich in Eisessig mit blauvioletter Farbe. — **Pikrat** $C_{19}H_{26}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Flocken. F: 145°.

g) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Aminoderivat des 9-Oxy-fluorens $C_{13}H_{10}O = C_{13}H_9\cdot OH$.

2.3.6.7-Tetraamino-9-oxy-fluoren $C_{13}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3.6.7-Tetranitro-fluorenon durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (J. Schmidt, Retzlaff, Haid, *A.* **390**, 233). — Blauer, sehr unbeständiger Niederschlag. — $C_{13}H_{14}ON_4 + 4HCl$. Rote Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

OH, CH, H_2N, H_2N, NH_2, NH_2

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. ***Aminoderivate des α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-äthylens (4-Oxy-stilbens)*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'-Amino-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{15}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-methoxy-stilben mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff (Pfeiffer, *B.* **48**, 1794). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173—174°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol.

4'-Acetamino-4-methoxy-stilben $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Amino-4-methoxy-stilben und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **48**, 1794). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 237°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in Eisessig.

4'-Benzamino-4-methoxy-stilben $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4'-Amino-4-methoxy-stilben mit Benzoylchlorid (PFEIFFER, *B.* **48**, 1795). — Fast farblose Blättchen (aus Eisessig). F: 249°. Schwer löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol.

2'-Nitro-4'-amino-4-methoxy-stilben $C_{15}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2'.4'-Dinitro-4-methoxy-stilben mit Schwefelammonium in Alkohol (PFEIFFER, *B.* **48**, 1805). — Bordeauxrote Nadeln (aus Benzol). F: 154—157°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Benzol und Alkohol. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen des Diazoniumsalzes 2'-Nitro-4-methoxy-stilben (P., *B.* **48**, 1793).

2'-Nitro-4'-acetamino-4-methoxy-stilben $C_{17}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2'-Nitro-4'-amino-4-methoxy-stilben und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **48**, 1805). — Wird in 2 Modifikationen erhalten: Gelbe Nadeln (aus Benzol), die bei 181° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmelzen; orangerote Blättchen, die sich bei ca. 130° orangegelb färben und bei 182° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmelzen.

2'-Nitro-4'-benzamino-4-methoxy-stilben $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2'-Nitro-4'-amino-4-methoxy-stilben und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* **48**, 1806). — Wird in 2 Modifikationen erhalten: Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol, Benzol, Acetophenon, Anilin oder Dimethylanilin), die sich beim Erhitzen orangerot färben und bei 172° schmelzen; orangerote Krystalle (durch Erwärmen der gelben Form mit wenig Toluol), die ebenfalls bei 172° schmelzen und beim Umkrystallisieren aus Benzol in die gelbe Form übergehen. Die Lösungen der beiden Formen sind identisch. Bei Zimmertemperatur ist die gelbe Form schwerer löslich, als die rote. — Verbindung mit Essigsäure $C_{22}H_{18}O_4N_2 + C_2H_4O_2$. Gelbe Nadeln, die sich bei 110—120° orangerot färben und bei 167—168° schmelzen (PFEIFFER, *B.* **48**, 1807). Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbad in die orangerote Form des 2'-Nitro-4'-benzamino-4-methoxy-stilbens über. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{22}H_{18}O_4N_2 + C_2HO_2Cl_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 115—121° (PFEIFFER, *B.* **48**, 1808). Geht beim Erwärmen auf dem Wasserbad in die gelbe Form des 2'-Nitro-4'-benzamino-4-methoxy-stilbens über.

2. ***Aminoderivat des α-Phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-äthylens*** $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-[4-Methoxy-phenyl]-α-[2-amino-phenyl]-äthylen $C_{15}H_{15}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2'-Amino-4-methoxy-α-methyl-benzhydrol mit 10%iger Schwefelsäure (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3107). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt mit salpetriger Säure 4-[4-Methoxy-phenyl]-cinnolin (Syst. No. 3514). Entfärbt Brom in Eisessig-Lösung und Permanganat in schwefelsaurer Lösung. — Chloroplatinat. Hellgelbes, mikrokrystallines Pulver. F: 190°.

3. Aminoderivat des δ-Oxy-α.δ-diphenyl-α-butylens (Phenyl-[γ-phenyl-allyl]-carbinols) $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

Phenyl-[α-methylamino-γ-phenyl-allyl]-carbinol, Benzal-ephedrin und Benzal-pseudoephedrin $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Die von E. SCHMIDT (*Ar.* **252**, 92) so formulierte Verbindung ist von DAVIES (*Soc.* **1932**, 1580) als 3.4-Dimethyl-2.5-diphenyl-oxazolidin (Syst. No. 4198) erkannt worden.

h) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des 9-Oxy-anthracens*** $C_{14}H_{10}O$ sind desmotrop mit den entsprechenden Aminoderivaten des 9-Oxo-9.10-dihydro-anthracens (Anthrons), Syst. No. 1873.

10-Anilino-9-benzoyloxy-anthracen $C_{27}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit ms-Benzoyloxy-anthron-anil, s. die Nachträge am Schluß dieses Bandes.

2. ***Aminoderivate des 9-Oxy-phenanthrens*** $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9 \cdot OH$.

10-Anilino-9-oxy-phenanthren $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dioxy-phenanthren mit Anilin unter Luftabschluß (SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 791). — Hellgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 165°. Unlöslich in verd. Natronlauge, schwer löslich in konz. Salzsäure. — Die hellgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach Zusatz von wenig Kaliumnitrat rot.

HO NH·C_6H_5

10-Benzamino-9-oxy-phenanthren, 10-Benzamino-phenanthrol-(9) $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. *B.* Aus 10-Amino-phenanthrol-(9) und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, *A.* **378**, 216). Durch Reduktion von 10-Benzolazo-9-benzoyloxy-phenanthren (Syst. No. 2121) mit Zinkstaub und Eisessig in Essigester (AU., *A.* **378**, 215). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248—249°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, Methanol und Ligroin.

2. **Aminoderivat des Cyclohexenyl-diphenyl-carbinols** $C_{19}H_{20}O = C_6H_9 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$.

Cyclohexenyl-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol, Carbinolbase des Tetrahydro-malachitgrüns $C_{23}H_{30}ON_2 = C_6H_9 \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexyliden-methan (S. 88) durch Einw. der äquimolekularen Menge Bleidioxyd in verd. Essigsäure + Salzsäure bei 0° und Zusatz von Ammoniak, neben anderen Produkten (LEMOULT, *C. r.* **157**, 598). — Graue Krystalle (aus Benzol). Schmilzt auf dem MAQUENNEschen Block bei ca. 145° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol. Absorptionsspektrum in essigsaurer Lösung: L. — Liefert beim Erhitzen oder bei wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[cyclohexen-(2 oder 3)-yliden]-methan (S. 89). — Die farblose Lösung in kaltem Alkohol färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisessig blau. Löst sich in kaltem Eisessig mit blauer Farbe. — Färbt in schwach saurem Bade tannierte Baumwolle wie Malachitgrün, aber blaustichiger.

i) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-1-benzyl-naphthalins (Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methans)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{19}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon mit β-Naphthol in Cumol (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1077). — Krystalle (aus Benzol). F: 144—145°.

$CH_2 \cdot$ ⬡ $\cdot N(CH_3)_2$; ·OH

2-Oxy-1-[α-amino-benzyl]-naphthalin, 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2), α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

$CH(C_6H_5) \cdot NH_2$; ·OH

a) ***Rechtsdrehendes 2-Oxy-1-[α-amino-benzyl]-naphthalin, rechtsdrehendes 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2), d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin}*** $C_{17}H_{15}ON = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 727)*. Liefert mit inakt. 4-Methoxy-mandelsäurenitril rechtsdrehendes 1-[α-(4-Methoxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2); das nicht umgesetzte Nitril ist schwach linksdrehend (BETTI, VAN GIFFEN, *G.* **42** I, 316). Analoge Reaktion mit 2-Methoxy-mandelsäurenitril: B., v. G., *G.* **42** I, 319.

Linksdrehendes 1-[α-(2-Chlor-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2-Chlor-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{18}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} und 2-Chlor-benzaldehyd in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 202). — Schuppen (aus absol. Alkohol + Benzin). F: 153°. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{15-20}$: —84° (Anfangsdrehung) bezw. —35° (Enddrehung) (in wasserfreiem Benzin; p = 3).

Rechtsdrehendes 1-[α-(3-Chlor-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[3-Chlor-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{18}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Benzin). F: 138° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 202). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzin. $[\alpha]_D^{15-20}$: +69° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

Rechtsdrehendes 1-[α-(4-Chlor-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[4-Chlor-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{18}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Benzin). F: ca. 158° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 203). $[\alpha]_D^{15-18}$: +76° (in wasserfreiem Benzin; p = 0,9).

Linksdrehendes 1-[α-(2.5-Dichlor-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2.5-Dichlor-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{17}ONCl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. F: 139° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 203). Leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15-18}$: —60° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

Linksdrehendes 1-[α-(6-Chlor-3-nitro-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[6-Chlor-3-nitro-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{17}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Benzin). F: 197—198° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 203). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{15-18}$: —99° (in wasserfreiem Benzin; p = 2).

Linksdrehendes 1-[α-(2-Methyl-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2-Methyl-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Nadeln. F: 131° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 204). $[\alpha]_D^{15-18}$: —93° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

Rechtsdrehendes 1-[α-(3-Methyl-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[3-Methyl-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Krystalle. F: 131° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 204). Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{15-18}$: +116° (Anfangsdrehung) bezw. +144° (Enddrehung) (in wasserfreiem Benzin; p = 2).

Rechtsdrehendes 1-[α-(4-Methyl-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[4-Methyl-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 204). $[\alpha]_D^{15-18}$: +196° (in wasserfreiem Benzin; p = 2).

Rechtsdrehendes 1-[α-Cinnamalamino-benzyl]-naphthol-(2), N-Cinnamal-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Strohgelbe Krystalle. F: 156° (BETTI, *G.* **46** I, 221). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +478° (in Benzol; p = 0,6).

Rechtsdrehendes 1-[α-(β-Chlor-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[β-Chlor-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{20}ONCl = C_6H_5\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Mikrokrystallinisches Pulver. F: 138,5° (BETTI, *G.* **46** I, 222). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +200° (in Benzol; p = 0,9).

Rechtsdrehendes 1-[α-(β-Brom-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[β-Brom-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{20}ONBr = C_6H_5\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Strohgelbe Krystalle. F: 116° (BETTI, *G.* **46** I, 222). Löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +146° (in Benzol; p = 1).

Rechtsdrehendes 1-[α-(2-Nitro-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2-Nitro-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{20}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Gelbliche Nadeln. F: 152° (BETTI, *G.* **46** I, 222). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-11}$: +350° (in Benzol; p = 2).

Rechtsdrehendes 1-[α-(4-Nitro-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[4-Nitro-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{20}O_3N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Braune Nadeln. F: 140° (BETTI, *G.* **46** I, 221). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +395° (in Benzol; p = 0,7).

Rechtsdrehendes 1-[α-(β-Chlor-2-nitro-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[β-Chlor-2-nitro-cinnamal]-d-{α-2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{19}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Gelbliches krystallinisches Pulver. F: 101° bis 104° (BETTI, *G.* **46** I, 223). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +62° (in Benzol; p = 1,4).

Rechtsdrehendes 1-[α-(β-Chlor-4-nitro-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[β-Chlor-4-nitro-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{19}O_3N_2Cl = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Zimtfarbige Nadeln. F: 124° (BETTI, *G.* **46** I, 222). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +86° (in Benzol; p = 1,5).

Rechtsdrehendes 1-[α-(β-Brom-4-nitro-cinnamalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[β-Brom-4-nitro-cinnamal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{19}O_3N_2Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CBr\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Gelbe Nadeln. F: 102° (BETTI, *G.* **46** I, 223). Schwer löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{10-12}$: +74° (in Benzol; p = 1,3).

Rechtsdrehendes 1-[α-(2-Methoxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2-Methoxy-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 728)*. *B.* Durch Einw. von inakt. 2-Methoxy-mandelsäurenitril auf d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} in Benzin in Gegenwart von Natriumsulfat (BETTI, VAN GIFFEN, *G.* **42** I, 320). — Krystallrosetten. Leicht löslich in Benzin. $[\alpha]_D$: +243° (in Benzin).

Rechtsdrehendes 1-[α-(3-Oxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[3-Oxy-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{24}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} und 3-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 205). — Nadeln. F: 164°. $[\alpha]_D^{15-18}$: +103° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

Rechtsdrehendes 1-[α-(3-Methoxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[3-Methoxy-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 205). $[\alpha]_D^{15-18}$: +140° (in wasserfreiem Benzin; p = 1,1).

Rechtsdrehendes 1-[α-Anisalamino-benzyl]-naphthol-(2), N-Anisal-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ *(S. 728)*. *B.* Durch Einw. von inakt. 4-Methoxy-mandelsäurenitril auf d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} in Benzin + Alkohol (BETTI, VAN GIFFEN, *G.* **42** I, 318). — Krystallrosetten. F: 138—139°. $[\alpha]_D$: +314° (in Benzin).

Linksdrehendes 1-[α-(6-Oxy-3-methyl-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[6-Oxy-3-methyl-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{25}H_{21}O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} und 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 205). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182°. $[\alpha]_D^{15-18}$: —19° (in wasserfreiem Benzin; p = 3).

Rechtsdrehendes 1-[α-(6-Methoxy-3-methyl-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[6-Methoxy-3-methyl-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Krystalle (aus Alkohol). F: 148° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 206). $[\alpha]_D^{15-18}$: +220° (in wasserfreiem Benzin; p = 2).

Rechtsdrehendes 1-[α-(3.4-Dimethoxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[3.4-Dimethoxy-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{23}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Warzen. F: 142° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 206). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D^{15-18}$: +380° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

Rechtsdrehendes 1-[α-(2.4.6-Trimethoxy-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2.4.6-Trimethoxy-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{27}H_{25}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 206). Schwer löslich in siedendem Alkohol. $[\alpha]_D^{15-18}$: +422° (in wasserfreiem Benzin; p = 0,9).

Rhamnosederivat des rechtsdrehenden 1-[α-Amino-benzyl]-naphthols-(2), Rhamnosederivat des d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamins} $C_{23}H_{25}O_5N = (C_6H_{12}O_4)$: $N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bezw. $(C_6H_{11}O_4) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} und Rhamnose in verd. Alkohol (BETTI, *G.* **42** I, 293). — Krystalle. F: 192° (Zers.).

Mannosederivat des rechtsdrehenden 1-[α-Amino-benzyl]-naphthols-(2), Mannosederivat des d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamins} $C_{23}H_{25}O_6N = (C_6H_{12}O_5)$: $N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bezw. $(C_6H_{11}O_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208° (Zers.) (BETTI, *G.* **42** I, 290).

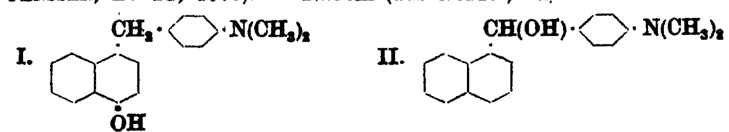
Galaktosederivat des rechtsdrehenden 1-[α-Amino-benzyl]-naphthols-(2), Galaktosederivat des d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamins} $C_{23}H_{25}O_6N = (C_6H_{12}O_5)$: $N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ bezw. $(C_6H_{11}O_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (BETTI, *G.* **42** I, 291). Unlöslich in Benzin, Äther und siedendem Wasser, schwer löslich in Methanol, Alkohol und Amylalkohol.

Rechtsdrehendes 1-[α-(4-Dimethylamino-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[4-Dimethylamino-benzal]-d-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus d-{α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. $[\alpha]_D^{15-18}$: +704° (in wasserfreiem Benzin; p = 1).

b) ***Inakt. 2-Oxy-1-[α-amino-benzyl]-naphthalin, inakt. 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2), dl-α-[2-Oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin*** $C_{17}H_{15}ON = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ *(S. 729)*. Zur Darstellung nach BETTI (*G.* **31** I, 384, 386) vgl. Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 372.

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-1-benzyl-naphthalins (Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methans)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{19}H_{19}ON$ (Formel I). *B.* Durch Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzylsulfon mit α-Naphthol in Cumol (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1077). — Nadeln (aus Benzol). F: 149°.



3. ***Aminoderivat des 1-[α-Oxy-benzyl]-naphthalins (Phenyl-α-naphthyl-carbinols)*** $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C_{10}H_7$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-carbinol $C_{19}H_{19}ON$ (Formel II) *(S. 732)*. Liefert mit Brom in Chloroform bei Zimmertemperatur α-Naphthaldehyd und 4-Brom-dimethylanilin (KOHLER, PATCH, *Am. Soc.* **38**, 1210).

k) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des 2-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-methoxy-triphenylmethan $C_{24}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 736)*. *B.* Durch Einw. der Magnesiumverbindung des o-Jod-anisols in Äther auf MICHLERsches Keton in siedendem Benzol und nachfolgende Reduktion des Reaktionsproduktes mit $Na_2S_2O_4$ (VOTOČEK, MATĚJKA, *B.* **46**, 1758). — F: 153—154°.

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-]_2CH\cdot C_6H_4$ (O·CH_3)

2. ***Aminoderivate des 3-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan $C_{23}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-benzaldehyd und Dimethylanilin (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 544; BAYER & Co., D. R. P. 286744; *C.* **1915** II, 772; *Frdl.* **12**, 214). Aus 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan durch Diazotieren (N., *A. ch.* [8] **19**, 544). Aus 4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methoxy-triphenylmethan durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1765). — F: 147° (N.; B. & Co.), 149° (V., K.). — Gibt mit Acetanhydrid ein bei 114° schmelzendes Acetylderivat (V., K.). Die Natriumverbindung liefert mit Kohlendioxyd bei 160—170° unter Druck 4'.4''-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) (B. & Co.).

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-]_2CH\cdot C_6H_4$ (OH)

4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methoxy-triphenylmethan $C_{24}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 736)*. *B.* Durch Einw. der Magnesiumverbindung des m-Jod-anisols in Äther auf MICHLERsches Keton in siedendem Benzol und nachfolgende Reduktion des Reaktionsprodukts mit $Na_2S_2O_4$ (VOTOČEK, MATĚJKA, *B.* **46**, 1758). — Wird durch Erwärmen im Rohr mit konz. Salzsäure auf 120° in die vorhergehende Verbindung übergeführt (V., KÖHLER, *B.* **46**, 1765).

3. ***Aminoderivate des 4-Oxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylmethan $C_{23}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-]_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ *(S. 737)*. F: 165° (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1763). — Gibt bei der Oxydation mit Mangandioxyd in essigsaurer Lösung 4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 826).

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylmethan $C_{24}H_{28}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 737)*. *B.* Durch Einw. der Magnesiumverbindung des p-Brom-anisols in Äther auf MICHLERsches Keton in Äther oder Benzol und nachfolgende Reduktion des Reaktionsproduktes mit $Na_2S_2O_4$ (VOTOČEK, MATĚJKA, *B.* **46**, 1756). Durch Einw. der Magnesiumverbindung des 4-Brom-dimethylanilins auf Anissäuremethylester in Äther und nachfolgende Reduktion des Reaktionsprodukts mit $Na_2S_2O_4$ (V., M., *B.* **46**, 1759). — F: 106°.

4′.4″-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan $C_{25}H_{30}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 738)*. *B.* Durch Einw. der Magnesiumverbindung des p-Brom-phenetols auf MICHLERsches Keton in Äther + Benzol und nachfolgende Reduktion des Reaktionsproduktes mit $Na_2S_2O_4$ (VOTOČEK, MATĚJKA, *B.* **46**, 1757).

4′.4″-Bis-diäthylamino-4-oxy-triphenylmethan $C_{27}H_{34}ON_2$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und Diäthylanilin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und wenig Alkohol auf 125° (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1761). Durch Erwärmen molekularer Mengen Tetraäthyl-4.4′-diamino-benzhydrol und Phenol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (V., K., *B.* **46**, 1761). Durch Erhitzen der nachfolgenden Verbindung mit konz. Salzsäure auf 120° im Rohr (V., K., *B.* **46**, 1762). — Schwach rosa Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111°. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil einen grünen, durch Alkalien nach Violett umschlagenden Farbstoff.

4′.4″-Bis-diäthylamino-4-methoxy-triphenylmethan $C_{28}H_{36}ON_2$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd und Diäthylanilin mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf 120—125° (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1762). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 65°. — Bei der Oxydation mit Chloranil entsteht ein grüner, alkalibeständiger Farbstoff. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120° 4′.4″-Bis-diäthylamino-4-oxy-triphenylmethan (s. o.).

2-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylmethan $C_{23}H_{27}ON_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 2-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-fuchson (Syst. No. 1873) mit Zinkstaub in Eisessig (DANAILA, *C.* **1910** I, 1148). — Amorphes Pulver. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig.

4. *Aminoderivate des Triphenylcarbinols* $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C\cdot OH$.

4-Amino-triphenylcarbinol und seine Derivate.

4-Amino-triphenylcarbinol $C_{19}H_{17}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ *(S. 740)*. Zur Konstitution der gelbroten Farbsalze $[C_{19}H_{16}N]Ac$ und der daraus beim Auflösen in konz. Schwefelsäure entstehenden gelben zweisäurigen Salze vgl. KEHRMANN, *B.* **51**, 472. — Absorptionsspektrum des Hydrochlorids $C_{19}H_{17}ON + HCl$ in alkoh. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 74; des Perchlorats $[C_{19}H_{16}N]ClO_4$ in Eisessig-Lösung im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 916; der Salze $[C_{19}H_{16}N]Ac$ in konz. Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: K., S.

4-Dimethylamino-triphenylcarbinol $C_{21}H_{21}ON$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ *(S. 740)*. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol (CLARKE, PATCH, *Am. Soc.* **34**, 917). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entstehen geringe Mengen Benzophenon und 4-Brom-dimethylanilin (C., P.). — Lichtabsorption des Chlorids $[C_{21}H_{20}N]Cl$ in alkoh. Lösung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: HANTZSCH, *B.* **52**, 512, 518; des Perchlorats $[C_{21}H_{20}N]ClO_4$ in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 918; des Sulfats $[C_{21}H_{20}N]_2SO_4 + H_2SO_4$ in konz. Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: K., S.

Diaminoderivate des Triphenylcarbinols.

4.4′-Diamino-triphenylcarbinol, Carbinolbase des Doebnerschen Violetts $C_{19}H_{18}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 742)*. Die einfach sauren Farbsalze $[C_{19}H_{17}N_2]Ac$ sind permanganatfarben und gehen bei weiterer Säure-Aufnahme in gelblich-blutrote zweisäurige und gelbe dreisäurige Salze über; zur Konstitution der verschiedenen Salzreihen vgl. KEHRMANN, *B.* **51**, 472. — Chlorid, Doebnersches Violett $[C_{19}H_{17}N_2]Cl$. Absorptionsspektrum in Alkohol im sichtbaren und ultravioletten Gebiet: R. MEYER, O. FISCHER, *B.* **46**, 74. — Perchlorat $[C_{19}H_{17}N_2]ClO_4$. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und in Eisessig-Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 916. — Absorptionsspektrum des Sulfats in konz. Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: K., S.

4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol, Tetramethyl-4.4′-diamino-triphenylcarbinol, Carbinolbase des Malachitgrüns $C_{23}H_{26}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot OH$ *(S. 743)*. *B.* Entsteht in Form von Farbsalzen bei der Einw. von Chloranil auf Cyclohexyl-

bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan in Benzol (LEMOULT, *C. r.* **154**, 1355) und bei Ultraviolett-Bestrahlung einer alkoh. Lösung von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylessigsäurenitril (LIFSCHITZ, *B.* **52**, 1919). — Die Carbinolbase existiert in zwei Formen, die sich durch Umkrystallisieren aus geeigneten Lösungsmitteln ineinander überführen lassen; man erhält aus Ligroin Krystalle vom Schmelzpunkt 120—122°, aus Äther, Toluol oder Xylol Krystalle vom Schmelzpunkt 109—110° (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2919). Leicht löslich in Äther (V., K.). — Eine Lösung der Carbinolbase nimmt bei Bestrahlung mit langwelligem Licht eine grüne Färbung an, die im Dunkeln wieder verschwindet; bei Belichtung einer Lösung von Malachitgrün (in Form des salzsauren Salzes oder des Zinkchlorid-Doppelsalzes) mit kurzwelligem Licht geht das Farbsalz in die Carbinolbase über (GEBHARD, *J. pr.* [2] **84**, 584, 586). Über ein Peroxyd, das beim Belichten von Malachitgrün-Lösung und beim Erwärmen von Malachitgrün-Lösung mit Wasserstoffperoxyd entsteht, vgl. GE., *Z. ang. Ch.* **23**, 821, 822. Malachitgrün gibt bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge das Natriumsalz der 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfinsäure (Syst. No. 1921) (WIELAND, *B.* **52**, 885). Geschwindigkeit des Übergangs der Carbinolbase in Malachitgrün durch Einw. von Salzsäure verschiedener Konzentration: BIDDLE, PORTER, *Am. Soc.* **37**, 1583. Die Carbinolbase gibt beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure in Gegenwart von Natriumformiat Dimethylanilin, 4-Dimethylamino-diphenylmethan und etwas 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (GUYOT, KOVACHE, *C. r.* **156**, 1326; K., *A. ch.* [9] **10**, 247). — Einw. von Malachitgrün auf das Wachstum von Bakterien: DIENERT, MATHIEU, *C. r.* **164**, 124; CROSSLEY, *Am. Soc.* **41**, 2089.

Farbsalze. Geschwindigkeit der Bildung von Malachitgrün aus der Carbinolbase durch Einw. von Salzsäure verschiedener Konzentration: BIDDLE, PORTER, *Am. Soc.* **37**, 1583. Adsorption von Malachitgrün aus wäßr. Lösung durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778; durch Asbest und Sand: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783. Malachitgrün ist in Tetrachlorkohlenstoff nur löslich, wenn es zuvor in etwas Alkohol aufgenommen wurde (GEBHARD, *J. pr.* [2] **84**, 581 Anm. 1). Innere Reibung wäßriger und alkoholischer Lösungen von Malachitgrün: FRANK, *C.* **1913** I, 1746. Diffusion von Malachitgrün in Wasser: VIGNON, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293. Lichtabsorption von Malachitgrün in wäßr. Lösung im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 514; in alkoh. Lösung im sichtbaren Gebiet: KEHRMANN, SANDOZ, *B.* **51**, 918; in verdünnten wäßrigen Säuren im Ultraviolett: HANTZSCH, *B.* **52**, 512, 513, 517; in alkoh. Salzsäure im sichtbaren Gebiet: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 822; in konz. Salzsäure im sichtbaren Gebiet: K., S.; im Ultraviolett: H., *B.* **52**, 519; in konz. Schwefelsäure im sichtbaren Gebiet: K., S. Lichtabsorption in wäßr. Lösung in Gegenwart von kolloidalem Eisenoxyd: PESKOW, *Ж.* **48**, 1943; *C.* **1923** IV, 3. Bestimmung von Malachitgrün durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: SIEGMUND, *M.* **33**, 1443. — Überchlorsaures Farbsalz. Sehr wenig löslich in Wasser (HOFMANN, ROTH, HÖBOLD, METZLER, *B.* **43**, 2627).

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-äthyläther $C_{25}H_{30}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ *(S. 745)*. *B.* Beim Kochen von α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-triphenylmethan (S. 100) und von 4.4'-Bis-dimethylamino-α-anilino-triphenylmethan (S. 101) mit schwach angesäuertem Alkohol (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2918). — F: 162—163°.

4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinol, Tetraäthyl-4.4'-diamino-triphenylcarbinol, Carbinolbase des Brillantgrüns $C_{27}H_{34}ON_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot OH$ *(S. 746)*. — Schwefelsaures Farbsalz, Brillantgrün $[C_{27}H_{33}N_2]HSO_4$. Lichtreflexion dünner Schichten bei verschiedenen Wellenlängen: ROHN, *Ann. Phys.* [4] **38**, 1007. Adsorption von Brillantgrün an Quecksilbersulfid und Ausflockung von Quecksilbersulfid-Solen durch Brillantgrün: FREUNDLICH, SCHUCHT, *Ph. Ch.* **85**, 650. Absorptionsspektrum von Brillantgrün in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft: MAZZUCCHELLI, *R. A. L.* [5] **23** I, 958. Absorptionsspektrum von mit Brillantgrün angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231. Einw. von Tannin auf Brillantgrün: SSANIN, *C.* **1911** I, 1899.

4.4'-Bis-[2-chlor-anilino]-triphenylcarbinol $C_{31}H_{24}ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Farbsalz $[C_{31}H_{23}N_2Cl_2]Cl$ entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit 2-Chlor-anilin und Benzoesäure erst auf 100°, dann auf 140—160° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2278). — Salzsaures Farbsalz $[C_{31}H_{23}N_2Cl_2]Cl$. Krystalle (aus Methanol und Aceton). F: 191°. — Pikrinsaures Farbsalz. Kupferrot glänzende Blättchen (aus Aceton). F: 148°.

Anhydro-[4.4'-bis-(2-chlor-anilino)-triphenylcarbinol], 4'-[2-Chlor-anilino]-fuchson-[2-chlor-anil] $C_{31}H_{22}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4'-Bis-[2-chlor-anilino]-triphenylcarbinols (s. o.) beim Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2276, 2279). — Dunkelrotbraune benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 107°.

4.4'-Bis-[4-chlor-anilino]-triphenylcarbinol $C_{31}H_{24}ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4)_2 C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit 4-Chlor-anilin und Benzoesäure erst auf 100°, dann auf 140° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2277). — Salzsaures Farbsalz. Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Methanol). F: ca. 285°. Schwer löslich in Aceton. — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{31}H_{23}N_2Cl_2]C_6H_2O_7N_3$. Prismatische Krystalle mit goldgelbem oder grünem Metallglanz (aus Aceton). F: 243°.

Anhydro-[4.4'-bis-(4-chlor-anilino)-triphenylcarbinol], 4'-[4-Chlor-anilino]-fuchson-[4-chlor-anil] $C_{31}H_{22}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4'-Bis-[4-chlor-anilino]-triphenylcarbinols durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2278). — Dunkelbraune benzolhaltige Nadeln (aus Benzol + Äther). F: 136° (bei schnellem Erhitzen).

4.4'-Bis-[4-brom-anilino]-triphenylcarbinol $C_{31}H_{24}ON_2Br_2 = (C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4)_2 C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit 4-Brom-anilin und Benzoesäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 120—125° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2279). — Salzsaures Farbsalz. Bronzeglänzendes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 290—305°. — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{31}H_{23}N_2Br_2]C_6H_2O_7N_3$. Goldgelbglänzende Prismen (aus Aceton). F: 253—257°.

Anhydro-[4.4'-bis-(4-brom-anilino)-triphenylcarbinol], 4'-[4-Brom-anilino]-fuchson-[4-brom-anil] $C_{31}H_{22}N_2Br_2 = C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4'-Bis-[4-brom-anilino]-triphenylcarbinols durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2279). — Dunkelrotbraune benzolhaltige Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Benzol). F: 186—187°. — Die Lösungen in Äther oder Benzol werden an feuchter Luft allmählich heller unter Bildung von (nicht isoliertem) 4.4'-Bis-[4-brom-anilino]-triphenylcarbinol.

4.4'-Bis-[4-nitro-anilino]-triphenylcarbinol $C_{31}H_{24}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2 C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit 4-Nitro-anilin und Benzoesäure erst auf 100°, dann auf 140—160° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; man erhält das freie Carbinol durch Umsetzen des in Pyridin + Benzol oder Pyridin + Äther gelösten salzsauren oder pikrinsauren Farbsalzes mit verd. Alkalilauge (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2276, 2280). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 110—115°, ist bei 140° geschmolzen. — Pikrinsaures Farbsalz. Bronzeglänzende Krystalle (aus Aceton oder aus Nitrobenzol + Benzol). Verpufft beim Erhitzen.

Anhydro-[4.4'-bis-(4-nitro-anilino)-triphenylcarbinol], 4'-[4-Nitro-anilino]-fuchson-[4-nitro-anil] $C_{31}H_{22}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4'-Bis-[4-nitro-anilino]-triphenylcarbinols durch Schütteln mit Natronlauge und Chloroform und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2280). — Dunkelbraune benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 176—178°.

4.4'-Bis-[4-nitro-anilino]-triphenylcarbinol-äthyläther $C_{33}H_{28}O_5N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem salzsauren Farbsalz des 4.4'-Bis-[4-nitro-anilino]-triphenylcarbinols beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2276, 2281). — Hellgelb. Wird bei 200° braun, schmilzt bei 204°.

4.4'-Di-p-toluidino-triphenylcarbinol $C_{33}H_{30}ON_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Farbsalz $[C_{33}H_{29}N_2]Cl$ entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit p-Toluidin und Benzoesäure, erst auf dem Wasserbad, dann auf 120° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2277). — Salzsaures Farbsalz $[C_{33}H_{29}N_2]Cl$. Bronzeglänzende Krystalle mit 1 C_3H_6O (aus Aceton); wird bei ca. 140° matt, zersetzt sich bei 248—250°. Alkoholhaltige Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{33}H_{29}N_2]C_6H_2O_7N_3$. Dunkelgrüne Nadeln mit hellgrünem Metallglanz (aus Aceton). F: 211°.

Anhydro-[4.4'-di-p-toluidino-triphenylcarbinol], 4'-p-Toluidino-fuchson-p-tolylimid $C_{33}H_{28}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5){:}C_6H_4{:}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4'-Di-p-toluidino-triphenylcarbinols beim Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**, 2277). — Dunkelrotbraune benzolhaltige Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Benzol). F: 182°.

4.4'-Bis-β-naphthylamino-triphenylcarbinol $C_{39}H_{30}ON_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit β-Naphthylamin und Benzoesäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 120° bis 140° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* **46**,

2282). — Salzsaures Farbsalz. Braune, bronzeglänzende Nadeln (aus Aceton), Krystalle mit grünem Metallglanz (aus Methanol). F: 290—300° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Aceton. — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{39}H_{29}N_2]C_6H_2O_7N_3$. Krystalle (aus Aceton), die auf den verschiedenen Flächen gelben, blauen und roten Metallglanz zeigen. F: 224°.

Anhydro-[4.4′-bis-β-naphthylamino-triphenylcarbinol], 4′-β-Naphthylamino-fuchson-β-naphthylimid $C_{39}H_{28}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4′-Bis-β-naphthylamino-triphenylcarbinols beim Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2283). — Dunkelbraunrote, grünglänzende benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 147°.

4.4′-Bis-p-diphenylylamino-triphenylcarbinol $C_{43}H_{34}ON_2 = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4′-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit 4-Amino-diphenyl und Benzoesäure erst auf 100°, dann auf 120° bis 140° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; man erhält das freie Carbinol durch Umsetzen des in Pyridin + Benzol oder Pyridin + Äther gelösten salzsauren oder pikrinsauren Farbsalzes mit verd. Alkalilauge (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2281, 2282). Das Carbinol entsteht aus der Anhydrobase (s. u.) durch Einw. von feuchtem Benzol oder feuchtem Äther (ST., Z.). — Hellrötliches Pulver (aus Benzol oder Äther). — Salzsaures Farbsalz. Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver (aus Aceton + Methanol). F: 300° bis 305°. — Pikrinsaures Farbsalz. Dunkelrot metallglänzende Flitter (aus Aceton). F: 252°.

Anhydro-[4.4′-bis-p-diphenylylamino-triphenylcarbinol], 4′-p-Diphenylylamino-fuchson-p-diphenylylimid $C_{43}H_{32}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4′-Bis-p-diphenylylamino-triphenylcarbinols durch Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohproduktes mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2282). — Dunkelbraunrote, grünglänzende Krystalle mit 1 C_6H_6 (aus Benzol). F: 136°.

4.4′-Di-p-anisidino-triphenylcarbinol $C_{33}H_{30}O_3N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4′-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit p-Anisidin und Benzoesäure erst auf dem Wasserbad, dann auf 120—130° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2279). — Salzsaures Farbsalz. Grüne, metallglänzende Nadeln (aus Methanol). Ziemlich leicht löslich in Methanol. — Pikrinsaures Farbsalz. Krystallisiert aus Aceton in einer grünen und in einer bronzeglänzenden Form. Die bronzeglänzende Form schmilzt bei raschem Erhitzen bei 205—208°.

Anhydro-[4.4′-di-p-anisidino-triphenylcarbinol], 4′-p-Anisidino-fuchson-[4-methoxy-anil] $C_{33}H_{28}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4′-Di-p-anisidino-triphenylcarbinols beim Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohprodukts mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2280). — Dunkelrotbraune, grünglänzende Krystalle mit 1 C_6H_6 (aus Benzol). F: 167°.

4.4′-Di-p-phenetidino-triphenylcarbinol $C_{35}H_{34}O_3N_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4′-Dimethoxy-triphenylcarbinol mit p-Phenetidin und Benzoesäure erst auf 100—120°, dann auf 130—140° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2280). — Salzsaures Farbsalz. F: 243—245°. — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{35}H_{33}O_2N_2]C_6H_2O_7N_3$. Ist trimorph; aus Aceton krystallisieren zunächst hellgrün metallglänzende Krystalle, die bei Berührung mit der Mutterlauge in kupferglänzende Krystalle übergehen; aus der Mutterlauge krystallisiert eine dritte, ebenfalls kupferglänzende Modifikation aus. Alle drei Modifikationen schmelzen bei ca. 176°.

Anhydro-[4.4′-di-p-phenetidino-triphenylcarbinol], 4′-p-Phenetidino-fuchson-[4-äthoxy-anil] $C_{35}H_{32}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem pikrinsauren Farbsalz des 4.4′-Di-p-phenetidino-triphenylcarbinols beim Schütteln mit Natronlauge und Benzol und Kochen des Rohprodukts mit Xylol (STRAUS, ZEIME, *B.* 46, 2280). — Dunkelbraunrote, grünglänzende Nadeln mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Äther). F: 97°.

4″-Chlor-4.4′-bis-diäthylamino-triphenylcarbinol $C_{27}H_{33}ON_2Cl = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_4Cl) \cdot OH$ *(S. 748)*. Überführung in Farbstoffe durch Erhitzen mit aromatischen Aminen: BAYER & Co., D. R. P. 293352; *C.* 1916 II, 440; *Frdl.* 12, 915.

Triaminoderivate des Triphenylcarbinols.

2-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol $C_{23}H_{27}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 750)*. *B.* Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf 2-Amino-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan in siedendem Xylol (O. FISCHER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 82, 289).

NH_2 — $\langle\rangle \cdot C(OH)[-\langle\rangle \cdot N(CH_3)_2]_2$

4.4'.4''-Triamino-triphenylcarbinol, Pararosanilin, Carbinolbase des Parafuchsins $C_{19}H_{19}ON_3 = (H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ *(S. 750)*. *B.* Aus dem Natriumsalz der Methylanilin-ω-sulfonsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 167) durch aufeinanderfolgende Einw. von Wasserstoffperoxyd und verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 300467, 301949; *C.* 1917 II, 579; 1918 I, 150; *Frdl.* 13, 335, 336). Das cyanwasserstoffsaure Farbsalz entsteht bei Ultraviolett-Bestrahlung einer alkoh. Lösung von 4.4'.4''-Triamino-triphenylessigsäurenitril (Lifschitz, *B.* 52, 1920). — Diffusionsgeschwindigkeit von Pararosanilin in Methanol: Thovert, *Ann. Physique* [9] 2, 419. — Parafuchsin gibt mit bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak 4.4'.4''.α-Tetraamino-triphenylmethan (Villiger, Kopetschni, *B.* 45, 2921). Eine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung von Parafuchsin gibt mit geringen Mengen Brom eine tief blauviolette Färbung (Guareschi, *Fr.* 52, 545), mit Alkalien eine rötliche Färbung (G., *G.* 49 I, 120). Parafuchsin gibt in verd. salzsaurer Lösung mit Phosgen ein Farbsalz $[C_{41}H_{30}O_3N_6]Cl_2$ (s. u.) (Mayer, *J. pr.* [2] 88, 726). Beim Umsetzen von Parafuchsin mit Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung oder beim Schmelzen von Pararosanilin mit Harnstoff entsteht 4.4'-Diamino-4''-ureido-triphenylcarbinol bezw. dessen salzsaures Farbsalz (M., *J. pr.* [2] 88, 705, 709). Pararosanilin liefert mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von etwas Schwefel in Alkohol die Verbindung $C_{41}H_{28}N_6S_3$ (s. u.) (Hiller, *J. pr.* [2] 88, 732). Beim Schmelzen von Pararosanilin mit Phenylharnstoff erhält man neben anderen Produkten 4.4'-Diamino-4''-phenylureido-triphenylcarbinol (M., *J. pr.* [2] 88, 720). Pararosanilin gibt mit 1 Mol Phenylsenföl in siedendem Alkohol 4.4'-Diamino-4''-phenylthioureido-triphenylcarbinol (H., *J. pr.* [2] 88, 740). — Bestimmung von Parafuchsin durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: Siegmund, *M.* 33, 1444. Zur titrimetrischen Bestimmung mit Titantrichlorid (Knecht, Hibbert, *B.* 38, 3321) vgl. Salvaterra, *M.* 34, 255.

Farbsalze. Zur Konstitution der verschiedenen Salzreihen vgl. Kehrmann, *B.* 51, 473. — Einfach salzsaures Salz, Parafuchsin $[C_{19}H_{18}N_3]Cl$. Lichtreflexion dünner Schichten bei verschiedenen Wellenlängen: Rohn, *Ann. Phys.* [4] 38, 1005. Absorptionsspektrum von Parafuchsin im sichtbaren Gebiet in alkoh. Lösung, in alkoh. Schwefelsäure (gelöst als zweisäuriges Salz), in Eisessig-Salzsäure (gelöst als dreisäuriges Salz) und in konz. Schwefelsäure (gelöst als viersäuriges Salz): K., Sandoz, *B.* 51, 916. — Rhodanwasserstoffsaures Farbsalz. Metallisch grünglänzende Krystalle (Hiller, *J. pr.* [2] 88, 738). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich in heißem Wasser nach vorherigem Schmelzen mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.

Verbindung $C_{41}H_{28}O_3N_6$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Phosgen in eine salzsaure Lösung von Parafuchsin (Mayer, *J. pr.* [2] 88, 726). — Schmilzt nicht beim Erhitzen. Löslich in heißem Anilin, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und in heißem Alkohol, Pyridin, Nitrobenzol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Aceton. Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure; die Lösung ist rot und wird beim Erwärmen grünrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Erwärmen rot. Konzentrierte Salpetersäure löst teilweise mit schwach gelber Farbe, die beim Erwärmen über Grün, Blau und Violett in Rot übergeht. — Geht bei Einw. von Zink und verd. Salzsäure langsam unter Entfärbung in Lösung. — Salzsaures Salz. $C_{41}H_{28}O_3N_6 + 2HCl$ bezw. $[C_{41}H_{30}O_3N_6]Cl_2$. Zersetzt sich in wasserfreiem Zustand beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser, Aceton, Alkohol und Nitrobenzol, schwer in heißem Pyridin, leichter in heißem Eisessig.

Verbindung $C_{41}H_{28}N_6S_3$. *B.* Aus Pararosanilin durch Einw. von Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von etwas Schwefel in siedendem Alkohol (Hiller, *J. pr.* [2] 88, 732). — Braunrot bis schwarzbraun, metallglänzend. Unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Pyridin und verd. Essigsäure. — Wird beim Kochen mit Salzsäure zersetzt. Einw. von Anilin: H., *J. pr.* [2] 88, 735. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorangerot und wird beim Verdünnen mit Wasser karmoisinrot.

4.4'.4''-Triamino-triphenylcarbinol-methyläther $C_{20}H_{21}ON_3 = (H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 754)*. *B.* Aus 4.4'.4''.α-Tetraamino-triphenylmethan (S. 105) durch Kochen mit schwach angesäuertem Methanol (Villiger, Kopetschni, *B.* 45, 2921).

4.4'-Diamino-4''-dimethylamino-triphenylcarbinol, N.N-Dimethyl-pararosanilin $C_{21}H_{23}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot OH$. *B.* Das schwefelsaure Farbsalz entsteht durch Einw. von Dimethylanilin auf das bei der Umsetzung von Acetanilid mit Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid entstehende 4.4'-Bis-acetamino-benzophenonchlorid und Verseifung des Reaktionsprodukts mit Schwefelsäure (Fierz, Koechlin, *Helv.* 1, 225). — Die Farbsalze färben Wolle und Seide violett.

4-Methylamino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol, N.N.N'.N'.N''-Pentamethyl-pararosanilin $C_{24}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3)\cdot OH$ *(S. 755)*. Die folgenden Angaben über Methylviolett beziehen sich auf technische Produkte, in denen Gemische von Farbsalzen verschieden hoch methylierter Pararosaniline vorliegen (vgl.

Schultz, Tab., 7. Aufl., No. 783). Einfluß der Acidität auf die Geschwindigkeit der Bildung des Farbsalzes aus der Carbinolbase: Biddle, *Am. Soc.* **35**, 279; **36**, 86. Adsorption von Methylviolett an Harnsäure und an Strontiumcarbonat: Marc, *Ph. Ch.* **75**, 718, 720. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: Lewis, *Ph. Ch.* **74**, 624. Über Viscosität wäßriger und alkoholischer Lösungen vgl. Frank, *C.* **1913** I, 1746; vgl. a. Dienes, *Bio. Z.* **33**, 223. Absorptionsspektrum in verdünnter wäßriger Lösung zwischen 800 und 200 mμ: Massol, Faucon, *Bl.* [4] **13**, 517. Einfluß von Kaliumchlorid auf die Farbe salzsaurer Lösungen: Michaelis, Rona, *Bio. Z.* **23**, 62. — Verhalten wäßr. Lösungen im Licht der Quarz-Quecksilber-Lampe: Weigert, *B.* **43**, 168. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung von Methylviolett gibt mit Spuren von Alkalien eine violette Färbung (Guareschi, *G.* **49** I, 121). — Wirkung von Methylviolett auf das Wachstum verschiedener Bakterien: Crossley, *Am. Soc.* **41**, 2089. — Methylviolett läßt sich im käuflichen Krystallviolett durch Behandeln mit Acetanhydrid nachweisen; bei Anwesenheit von Methylviolett entsteht ein grün färbendes Acetylderivat (O. Fischer, Körner, *B.* **16**, 2905; Noelting, Saas, *B.* **46**, 953).

Diffusion von Benzylviolett *(vgl. S. 755)* in Wasser und in Gelatine: Herzog, Polotzky, *Ph. Ch.* **87**, 460, 478.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol, Hexamethyl-4.4'.4''-triamino-triphenylcarbinol, N.N.N'.N'.N''.N''-Hexamethyl-pararosanilin, Carbinolbase des Krystallvioletts $C_{25}H_{31}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot OH$ *(S. 755). B.* Über den Verlauf der Bildung der Farbsalze aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Dimethylanilin vgl. Karrer, *B.* **50**, 1497. Das cyanwasserstoffsaure Farbsalz entsteht bei Ultraviolett-Bestrahlung einer alkoh. Lösung von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäurenitril (Lifschitz, *B.* **52**, 1920). — Ultraviolettes Absorptionsspektrum der Carbinolbase in Alkohol: Hantzsch, *B.* **52**, 510. — Geschwindigkeit der Bildung von Krystallviolett aus der Carbinolbase in salzsaurer Lösung und der Bildung der Carbinolbase aus Krystallviolett in alkal. Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und in Gegenwart von Neutralsalzen zwischen 25° und 40°: Biddle, Porter, *Am. Soc.* **37**, 1575, 1579, 1585. Krystallviolett liefert mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung das Natriumsalz der 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfinsäure (Wieland, *B.* **52**, 883; D. R. P. 308298; *C.* **1918** II, 782; *Frdl.* **13**, 340)[1]). Eine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung von Krystallviolett gibt mit Spuren von Alkalien violette, mit Chlorwasser oder Hypochloriten und mit Brom blaue Färbungen (Guareschi, *G.* **49** I, 122). Krystallviolett gibt mit Ammoniak α-Amino-4.4'.4''-tris-dimethylamino-triphenylmethan (S. 105) (Villiger, Kopetschni, *B.* **45**, 2920; Noelting, Saas, *B.* **46**, 953; vgl. N., Philipp, *B.* **41**, 3910). Die Carbinolbase des Krystallvioletts liefert beim Kochen mit Ameisensäure und Natriumformiat 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan und Dimethylanilin; bei Abwesenheit von Natriumformiat erfolgt teilweise Reduktion zu 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Guyot, Kovache, *C. r.* **156**, 1325; Kov., *A. ch.* [9] **10**, 245). — Wirkung von Krystallviolett auf verschiedene Bakterien: Crossley, *Am. Soc.* **41**, 2088. — Zur titrimetrischen Bestimmung von Krystallviolett mit Titantrichlorid (Knecht, Hibbert, *B.* **38**, 3322) vgl. Salvaterra, *M.* **34**, 255. Bestimmung durch Titration mit Pikrinsäure: Sa.; durch Titration mit $Na_2S_2O_4$: Siegmund, *M.* **33**, 1445.

Einfach salzsaures Farbsalz, Krystallviolett $[C_{25}H_{30}N_3]Cl$. Das Krystallviolett des Handels enthält stets etwas Farbsalz des Pentamethylrosanilins (Noelting, Saas, *B.* **46**, 953; vgl. a. O. Fischer, Körner, *B.* **16**, 2905). Alkalische Lösungen von Krystallviolett sind kolloidal (Adams, Rosenstein, *Am. Soc.* **36**, 1453). Adsorption von Krystallviolett durch Asbest und Sand: Vignon, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: Reinders, *C.* **1913** II, 2180. Verhalten von Krystallviolett gegen die krystallinisch-flüssige Schmelze des 4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäureäthylesters: Vorländer, *Ph. Ch.* **85**, 703. Diffusion von Krystallviolett in Wasser: Vi., *C. r.* **150**, 621; *Bl.* [4] **7**, 294; Herzog, Polotzky, *Ph. Ch.* **87**, 459; in Gelatine: H., P. Brechungsindices von wäßrigen Lösungen: van der Plaats, *Ann. Phys.* [4] **47**, 459. Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet in Chloroform, Alkohol und Wasser und in schwach angesäuerter wäßriger Lösung: Hantzsch, *B.* **52**, 511, 513; im sichtbaren Gebiet in wäßr. Lösung: van der P.; Adams, Rosenstein, *Am. Soc.* **36**, 1460; vgl. a. Foresti, *R. A. L.* [5] **23** II, 274; in alkoh. Lösung: Kehrmann, Sandoz, *B.* **51**, 918; in 2%iger und in konz. Schwefelsäure: K., S.; in konz. Salzsäure: K., S.; in 0,004 n bis 0,1 n-Salzsäure: A., R. Lichtabsorption von wäßr. Lösungen in Gegenwart von Kupfersulfat: Peskow, Ж. **48**, 1940; *C.* **1923** IV, 3. Elektrosmose wäßr. Lösungen in Glascapillaren: v. Elissafow, *Ph. Ch.* **79**, 397. Einw. von Tannin: Ssanin, *C.* **1911** I, 1899. Verwendung zur Darstellung eines Farblacks: BASF, D. R. P. 286467; *C.* **1915** II, 570; *Frdl.* **12**, 221. — Überchlorsaures Farbsalz. Sehr wenig löslich in Wasser (Hofmann, Roth, Höbold, Metzler, *B.* **43**, 2627).

[1]) Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] veröffentlichte Arbeit von Scheuing, Berliner (*B.* **56**, 1586).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol-äthyläther $C_{27}H_{35}ON_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 758)*. *B.* Aus α-Amino-4.4'.4''-tris-dimethylamino-triphenylmethan (S. 105) beim Kochen mit schwach angesäuertem Alkohol (VILLIGER, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 2920).

4.4'.4'' - Tris - dimethylamino - triphenylcarbinol - mono - hydroxymethylat, N.N.N'.N'.N''.N''- Hexamethyl - pararosanilin - mono - hydroxymethylat, Base des Methylgrüns oder Lichtgrüns $C_{26}H_{35}O_2N_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot OH$ *(S. 758)*. Adsorption von Methylgrün aus wäßr. Lösung durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778; durch Asbest und Sand: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783. Diffusion von Methylgrün in Wasser: V., *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 293. Absorptionsspektrum von mit Methylgrün angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231.

4.4'.4''-Tris-diäthylamino-triphenylcarbinol, Hexaäthyl-4.4'.4''-triamino-triphenylcarbinol, N.N.N'.N'.N''.N''-Hexaäthyl-pararosanilin, Carbinolbase des Äthylvioletts $C_{31}H_{43}ON_3$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot OH$ *(S. 759)*. *B.* Entsteht in Form eines Farbsalzes aus 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid ohne Lösungsmittel oder in Benzol-Lösung auf dem Wasserbad; man erhält das freie Carbinol durch Fällung mit Kalilauge (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 958). — Krystalle (aus Ligroin). F: 136—137°. — Das Carbinol geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in den Äthyläther (s. u.) über. Äthylviolett gibt bei längerem Erhitzen mit Ammoniak α-Amino-4.4'.4''-tris-diäthylamino-triphenylmethan.

4.4'.4''-Tris - diäthylamino - triphenylcarbinol-äthyläther $C_{33}H_{47}ON_3$ = $[(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthylviolett und Natriumäthylat in Alkohol (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 958). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 127—128°.

4.4'-Bis-dimethylamino-4''-dipropylamino-triphenylcarbinol, N.N.N'.N'-Tetramethyl - N''.N''- dipropyl - pararosanilin $C_{29}H_{39}ON_3$ = $(C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form eines Farbsalzes aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Dipropylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (KARRER, *B.* **50**, 1499). — Jodwasserstoffsaures Farbsalz $[C_{29}H_{38}N_3]I$. Krystalle (aus Alkohol).

4.4'- Bis-diäthylamino - 4''- dipropylamino - triphenylcarbinol, N.N.N'.N'-Tetraäthyl - N''.N'' - dipropyl - pararosanilin $C_{33}H_{47}ON_3$ = $(C_2H_5\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot C[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form eines Farbsalzes aus 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon und Dipropylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (KARRER, *B.* **50**, 1499). — Jodwasserstoffsaures Farbsalz $[C_{33}H_{46}N_3]I$. Krystalle (aus Alkohol).

4.4'.4''-Trianilino-triphenylcarbinol, N.N'.N''-Triphenyl-pararosanilin, Carbinolbase des Diphenylaminblaus $C_{37}H_{31}ON_3$ = $(C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$ *(S. 760)*. Adsorption von Diphenylaminblau aus wäßr. Lösung durch Asbest und Sand: VIGNON, *C. r.* **151**, 74; *Bl.* [4] **7**, 783. — Einw. von Kaliumcyanid auf Diphenylaminblau: LIFSCHITZ, *B.* **52**, 1920.

4.4' - Diamino - 4'' - ureido - triphenylcarbinol, N - Carbaminyl - pararosanilin $C_{20}H_{20}O_2N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot OH$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht aus Parafuchsin und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung (MAYER, *J. pr.* [2] **88**, 705, 711). Das Carbinol entsteht beim Schmelzen von Pararosanilin mit Harnstoff (M., *J. pr.* [2] **88**, 709). — Violettes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Aceton, Pyridin und heißem Anilin, schwer löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in konz. Salpetersäure mit carminroter, in konz. Salzsäure mit kirschroter Farbe. — Wird in wäßr. Lösung durch Oxydationsmittel unter Gelbfärbung zersetzt. Gibt bei Einw. von salpetriger Säure und nachfolgendem Kochen mit Wasser Aurin und 4''-Ureido-4.4'-dioxytriphenylcarbinol. — Salzsaures Farbsalz $[C_{20}H_{19}ON_4]Cl$. Braunrot. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig und heißem Anilin, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

4.4'-Diamino-4''-phenylureido-triphenylcarbinol, N-Anilinoformyl-pararosanilin $C_{26}H_{24}O_2N_4$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Verschmelzen von Pararosanilin mit Phenylharnstoff (MAYER, *J. pr.* [2] **88**, 720). — Nicht rein erhalten. Beim Erwärmen des salzsauren Farbsalzes mit verd. Kalilauge und nachfolgendem Trocknen bei 100° erhält man ein Gemisch von Carbinol und Anhydroverbindung, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen und in konz. Mineralsäuren mit roter bis blauroter Farbe löslich ist. — Salzsaures Farbsalz $[C_{26}H_{23}ON_4]Cl$. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Pyridin, heißem Nitrobenzol und Anilin, sehr wenig in Wasser, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

4.4'-Diamino-4''-phenylthioureido-triphenylcarbinol, N-Anilinothioformyl-pararosanilin $C_{26}H_{24}ON_4S$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_4\cdot NH_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus 1 Mol

Pararosanilin und 1 Mol Phenylsenföl in siedender alkoholischer Lösung (HILLER, *J. pr.* [2] **88**, 740). — Wurde in Form eines violetten, amorphen Gemisches aus Carbinol und Anhydroverbindung erhalten. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkohol und Aceton mit roter Farbe, fast unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren rasch zersetzt. — Salzsaures Farbsalz $[C_{26}H_{23}N_4S]Cl$. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser mit roter Farbe, unlöslich in Äther und Chloroform.

3.3′-Dichlor-4.4′.4″-triamino-triphenylcarbinol, 3.3′-Dichlor-pararosanilin $C_{19}H_{17}ON_3Cl_2 = (H_2N\cdot C_6H_3Cl)_2C(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot OH$ *(S. 762)*. *B.* Man erhitzt 4-Amino-benzaldehyd und 2-Chlor-anilin mit Arsensäure auf 140—145° (CASSELLA & Co., D. R. P. **264942**; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 229). — Salzsaures Farbsalz. Löst sich in Alkohol und in Wasser mit blaustichig roter Farbe; die Farbe der wäßr. Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure mehr nach Blau verschoben. Färbt tannierte Baumwolle blaustichig rot.

3.3′-Dichlor-4″-amino-4.4′-bis-methylamino-triphenylcarbinol, N.N′-Dimethyl-3.3′-dichlor-pararosanilin $C_{21}H_{21}ON_3Cl_2 = (CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl)_2C(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot OH$. *B.* Man erhitzt N-Methyl-2-chlor-anilin und 4-Amino-benzaldehyd mit Arsensäure auf 140—145° (CASSELLA & Co., D. R. P. 264942; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 229). — Salzsaures Farbsalz. Grünliches, metallglänzendes Pulver. Die wäßr. Lösung ist violett und wird bei Zusatz von Salzsäure blau. Färbt tannierte Baumwolle violett.

3.3′-Dibrom-4.4′.4″-triamino-triphenylcarbinol, 3.3′-Dibrom-pararosanilin $C_{19}H_{17}ON_3Br_2 = (H_2N\cdot C_6H_3Br)_2C(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 4-Amino-benzaldehyd mit 2-Brom-anilin und Arsensäure auf 148° (CASSELLA & Co., D. R. P. 264942; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 229). — Salzsaures Farbsalz. Olivgrünes krystallinisches Pulver. Löslich in heißem Wasser mit blaustichig roter Farbe, die sich auf Zusatz von Salzsäure nach Blau verschiebt. Färbt tannierte Baumwolle blaustichig rot.

2. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivat des α-Oxy-α.α.β-triphenyl-äthans*** $C_{20}H_{18}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$.

β-Amino-α-oxy-α.α.β-triphenyl-äthan, β-Amino-α.α.β-triphenyl-äthylalkohol $C_{20}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Belichtung eines Gemisches von Benzylamin und Benzophenon (PATERNÒ, *G.* **44** I, 247). Aus Desylaminhydrochlorid und Phenylmagnesiumbromid (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1336). — Krystalle. F: 154,5° bis 155° (McK., B.), 148—150° (P.). Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in siedendem Benzol (P.). — Liefert bei Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure β-Oxo-α.α.β-triphenyl-äthan (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 291) (MONTI, *R. A. L.* [5] **24** I, 144; *G.* **45** I, 359). — Hydrochlorid. Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 158—160° (P.).

2. ***Aminoderivate des 3-Methyl-triphenylcarbinols*** $C_{20}H_{18}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$.

4.4′.4″-Triamino-3-methyl-triphenylcarbinol, Rosanilin, Carbinolbase des Fuchsins $C_{20}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 763)*. *B.* Eine äther. Lösung von Rosanilin erhält man durch Schütteln von 150 g gesättigter wäßriger Fuchsinlösung mit 30 g 25%iger Natronlauge und 150 g Äther (MILLER, *B.* **43**, 3433 Anm. 4). — Rosanilin löst sich bei 20—25° in Wasser zu 0,03%, in Pyridin zu 41% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Absorptionsspektrum in Lösung im sichtbaren Gebiet: WEIGERT, *B.* **49**, 1499, 1505. {Mit Tannin entsteht ein in Wasser völlig unlöslicher .... Niederschlag (KOPP, *J.* **1862**, 694); vgl. a. SSANIN, *C.* **1911** I, 1899). — Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsin-Lösung („Fuchsinschwefligsäure") gibt mit Spuren von Alkalien eine rötliche Färbung (GUARESCHI, *G.* **49** I, 119). Fuchsinschwefligsäure gibt mit geringen Mengen Brom eine violette Färbung, mit größeren Mengen Brom einen violetten, in Wasser, Äther, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in anderen Lösungsmitteln leicht löslichen Niederschlag; die Reaktion kann zum Nachweis von Brom dienen (DENIGÈS, *C. r.* **155**, 721; G., *Fr.* **52**, 451, 457)[1]. Über den Nachweis von Aldehyden durch die bei der Einw. auf Fuchsinschwefligsäure auftretenden Färbungen vgl. R. WILLSTÄTTER, A. STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure [Berlin 1918], S. 387; vgl. a. die im Artikel Formaldehyd (Ergw. Bd. I, S. 299) zitierte Literatur; Einfluß verschiedener Säuren auf diese Reaktion: BIDDLE, *Am. Soc.* **35**, 275. — Umsetzung von Fuchsin bezw. Rosanilin mit Phosgen:

$[H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\text{—}]$ … Formel: $[H_2N\cdot\langle\ \rangle\text{—}]_2C(OH)\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$ (mit CH_3)

[1]) Nach SCHEUING, SCHAAFF (*B.* **56**, 1588) entsteht bei dieser Reaktion ein Farbsalz eines Hexabrompararosanilins.

Mayer, *J. pr.* [2] **88**, 727; mit Kaliumcyanat: M., *J. pr.* [2] **88**, 707; mit Schwefelkohlenstoff: Hiller, *J. pr.* [2] **88**, 732; mit Phenylharnstoff: M., *J. pr.* [2] **88**, 722; mit Phenylsenföl: H., *J. pr.* [2] **88**, 741. — Wirkung von Rosanilin auf verschiedene Bakterien: Crossley, *Am. Soc.* **41**, 2089.

Farbsalze. Zur Frage der Einheitlichkeit vgl. die Ausführungen im *Hptw. (S. 765)*. — Einfach salzsaures Salz, Fuchsin $[C_{20}H_{20}N_3]Cl$. Magnetische Susceptibilität: Pascal, *C. r.* **150**, 1169; *Bl.* [4] **9**, 870. Kolloidchemische Untersuchungen an sauren, neutralen und alkalischen Lösungen: Kruyt, Kolthoff, *C.* **1917** II, 670; vgl. a. Thomas, Garard, *Am. Soc.* **40**, 105. Über Adsorption von Fuchsin durch Kohle vgl. Fortuyn, *Ph. Ch.* **90**, **236**. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: Reinders, *C.* **1913** II, 2180. Innere Reibung wäßriger und alkoholischer Lösungen: Frank, *C.* **1913** I, 1746. Diffusion in Wasser: Vignon, *C. r.* **150**, 620; *Bl.* [4] **7**, 294. Oberflächenspannung einer wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: Lewis, *Ph. Ch.* **74**, 624. Zur Oberflächenspannung von Lösungen vgl. a. Traube, *Bio. Z.* **42**, 497. Absorptionsspektrum von Fuchsin in wäßr. Lösung: Hantzsch, *B.* **52**, 523; vgl. Weigert, *B.* **49**, 1505; in verd. Salzsäure: H., *B.* **48**, 172; **52**, 511, 521. Die Lösung von Fuchsin in konz. Schwefelsäure ist orange (Noelting, Kempf, *Bl.* [4] **17**, 388). — Einfach überchlorsaures Salz. 100 cm^3 Wasser von 15° lösen ca. 0,28 g (Hofmann, Roth, Höbold, Metzler, *B.* **43**, 2627). — Vierfach überchlorsaures Salz $[C_{20}H_{20}N_3]ClO_4 + 3HClO_4$. Dunkelorangefarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich gegen 300° (Ho., R., Hö., M.). Wird durch Wasser in freie Überchlorsäure und das einfach überchlorsaure Salz gespalten. — Rhodanwasserstoffsaures Salz. Metallisch grünglänzender, krystallinischer Niederschlag (Hiller, *J. pr.* [2] **88**, 737).

Säurefuchsin *(vgl. S. 764)*. Adsorption aus wäßr. Lösung durch Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure, Asbest und Seide: Vignon, *C. r.* **151**, 674; durch Kohle: Fortuyn, *Ph. Ch.* **90**, 236. Lichtabsorption in wäßr. Lösung zwischen 800 und 200 $m\mu$: Massol, Faucon, *Bl.* [4] **13**, 804, 806.

4.4'.4''-Tris-äthylamino-3-methyl-triphenylcarbinol, N.N'.N''-Triäthyl-rosanilin $C_{26}H_{33}ON_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$ *(S. 767)*. Eine mit schwefliger Säure entfärbte Lösung des salzsauren Farbsalzes gibt mit Spuren von Alkalien eine violette Färbung (Guareschi, *G.* **49** I, 117), mit Brom eine blaue, mit Jod eine braune Färbung (G., *Fr.* **52**, 545).

4.4'.4''-Trianilino-3-methyl-triphenylcarbinol, N.N'.N''-Triphenyl-rosanilin, Carbinolbase des Anilinblaus oder Spritblaus $C_{38}H_{33}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ *(S. 768)*. — Salzsaures Farbsalz, Anilinblau, Spritblau $[C_{38}H_{32}N_3]Cl$. Abhängigkeit der Lichtabsorption kolloidaler Lösungen von Anilinblau in Wasser von der Teilchengröße: Pihlblad, *Ph. Ch.* **81**, 418. Verhalten von Anilinblau gegen die krystallinisch-flüssige Schmelze des 4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäureäthylesters: Vorländer, *Ph. Ch.* **85**, 703. Anilinblau gibt bei Einw. von Schwefelsäure ein rotes, in dünner Schicht gelbes Salz (Piccard, *B.* **46**, 1857).

Adsorption von Alkaliblau durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: Freundlich, Poser, *C.* **1915** I, 778. Verhalten von Alkaliblau im Organismus: Kuriyama, *J. biol. Chem.* **27**, 377. — Lichtabsorption von Wasserblau in wäßr. Lösung zwischen 800 und 200 $m\mu$: Massol, Faucon, *Bl.* [4] **13**, 516.

3. Aminoderivate des 3.3'-Dimethyl-triphenylcarbinols $C_{21}H_{20}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2C(C_6H_5)\cdot OH$.

4.4'-Bis-methylamino-4''-dimethylamino-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol $C_{25}H_{31}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethylbenzophenon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid; man erhält das freie Carbinol durch Behandeln des Farbsalzes mit Natronlauge (Rassow, Reuter, *J. pr.* [2] **85**, 509). — Braunrot, amorph. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Salzsaures Farbsalz $[C_{25}H_{30}N_3]Cl$. Grünlich schimmernde Krystalle (aus Wasser). Färbt tannierte Baumwolle rotviolett.

$$\left[CH_3\cdot NH\cdot\langle\overset{CH_3}{\bigcirc}\rangle-\right]_2C(OH)\cdot\langle\bigcirc\rangle\cdot N(CH_3)_2$$

4-Methylamino-4'.4''-bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol $C_{26}H_{33}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3](OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht aus 4-Methylamino-4'-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid; man erhält das freie Carbinol durch Behandeln des Farbsalzes mit Natronlauge (Rassow, Reuter, *J. pr.* [2] **85**, 510). — Rotbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Salzsaures Farbsalz $[C_{26}H_{32}N_3]Cl$. Tiefblaues, metallglänzendes, etwas hygroskopisches Pulver. Färbt tannierte Baumwolle blauviolett.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-3.3'-dimethyl-triphenylcarbinol $C_{27}H_{35}ON_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das salzsaure Farbsalz entsteht aus 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad; man erhält das freie Carbinol durch Behandeln des Farbsalzes mit Natronlauge (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 510). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Nimmt an der Luft eine bläuliche Färbung an. — Salzsaures Farbsalz $[C_{27}H_{34}N_3]Cl$. Dunkelviolettes, schwach metallglänzendes Krystallpulver. Färbt tannierte Baumwolle fast rein blau.

4. Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{22}H_{22}O$.

1. *Aminoderivat des 2.2'.2''-Trimethyl-triphenylcarbinols* $C_{22}H_{22}O$ = $(CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-2.2'.2''-trimethyl-triphenylcarbinol $C_{28}H_{37}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in Form von Farbsalzen bei der Oxydation von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-2.2'.2''-trimethyl-triphenylmethan (*Hptw. Bd. XIII, S. 328*) (NOELTING, *B.* **24**, 562; vgl. REITZENSTEIN, RUNGE, *J. pr.* [2] **71**, 121), durch Einw. von Phosgen auf Dimethyl-m-toluidin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Toluol auf dem Wasserbad (N.) und durch Einw. von 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff auf 2 Mol Dimethyl-m-toluidin in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 30° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit einem weiteren Mol Dimethyl-m-toluidin auf 150° (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 225). — Das salzsaure Farbsalz färbt Seide, Wolle und tannierte Baumwolle blau (N.; F., K.).

[Formel: $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$ — CH_3 am Ring, $(CH_3)_2N\cdot$ Benzolring, $]_3C\cdot OH$]

2. *Aminoderivate des 3.3'.3''-Trimethyl-triphenylcarbinols* $C_{22}H_{22}O$ = $(CH_3\cdot C_6H_4)_3C\cdot OH$.

4.4'.4''-Triamino-3.3'.3''-trimethyl-triphenylcarbinol, Carbinolbase des Neufuchsins $C_{22}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 771*). *B.* Aus dem Natriumsalz der o-Toluidino-methansulfonsäure (Ergw. Bd. XI/XII, S. 378) durch Einw. von Wasserstoffperoxyd und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 300467, 301949; *C.* **1917** II, 579; **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 335, 336). — Einfach salzsaures Farbsalz, Neufuchsin $[C_{22}H_{24}N_3]Cl$. Adsorption von Neufuchsin aus wäßr. Lösung durch Arsentrisulfid: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **73**, 400; durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FR., POSER, *C.* **1915** I, 778; durch kolloidal gelöstes Quecksilbersulfid: FR., SCHUCHT, *Ph. Ch.* **85**, 649, 663; FR., HASE, *Ph. Ch.* **89**, 421; durch kolloidal gelösten Schwefel: FR., H., *Ph. Ch.* **89**, 429; durch Quecksilber: PATRICK, *Ph. Ch.* **86**, 557. Über Adsorption durch Kohle vgl. a. FORTUYN, *Ph. Ch.* **90**, 236. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: REINDERS, *C.* **1913** II, 2180. Grenzflächenspannung wäßr. Lösungen gegen Quecksilber: PA., *Ph. Ch.* **86**, 552. Elektroosmose wäßr. Lösungen in Glascapillaren: v. ELISSAFOW, *Ph. Ch.* **79**, 398. — Umsetzung des Neufuchsins oder seiner Carbinolbase mit Phosgen: MAYER, *J. pr.* [2] **88**, 728; mit Kaliumcyanat: M., *J. pr.* [2] **88**, 708; mit Schwefelkohlenstoff: HILLER, *J. pr.* [2] **88**, 734; mit Phenylharnstoff: M., *J. pr.* [2] **88**, 723; mit Phenylsenföl: H., *J. pr.* [2] **88**, 741.

[Formel: $[H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_3C\cdot OH$ — CH_3 am Ring, $H_2N\cdot$ Benzolring, $]_3C\cdot OH$]

l) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

Diphenyl-[4-dimethylamino-styryl]-carbinol $C_{23}H_{23}ON$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Aus ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon und Phenylmagnesiumbromid in Äther (MACLEAN, WIDDOWS, *Soc.* **105**, 2174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100°. Kp_{18}: 297—300°. — Entfärbt Permanganat-Lösung. Addiert in alkoh. Lösung 1 Mol Brom. — Sulfat. Tafeln.

m) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

1. Aminoderivate von Monooxy-Verbindungen $C_{23}H_{18}O$.

1. *Aminoderivat des Diphenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methans* $C_{23}H_{18}O$ = $(C_6H_5)_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan $C_{27}H_{28}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (*S. 773*). *B.* Durch Reduktion von Naphthochinon-

(1.4-)-mono-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid] (Syst. No. 1873) mit Zinkstaub und Essigsäure (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 963). Durch Erhitzen von MICHLERschem Hydrol und α-Naphthol mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (N., S.).

2. ***Aminoderivate des Diphenyl-α-naphthyl-carbinols*** $C_{23}H_{18}O = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-carbinol, Carbinolbase des Naphthoblaus $C_{29}H_{33}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot OH$ *(S. 774).* Das salzsaure Farbsalz (Naphthoblau) gibt mit Ammoniak α-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-α-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-diphenylmethan (S. 105) (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 966).

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinol, Carbinolbase des Viktoriablaus B $C_{33}H_{33}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot OH$ *(S. 775).* *B.* {Entsteht .... bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Phenyl-α-naphthylamin .... *B.* **22**, 1889}; NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 960). — Das salzsaure Farbsalz gibt mit Natronlauge die Anhydroverbindung (s. u.). — Salzsaures Farbsalz, Viktoriablau B $[C_{33}H_{32}N_3]Cl$. Diffusion in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 472. Einw. von Tannin: SSANIN, *C.* **1911** I, 1899.

Anhydro-{bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinol}, Naphthochinon-(1.4)-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid]-(1)-anil-(4) $C_{33}H_{31}N_3 = C_6H_5 \cdot N:C_{10}H_6:C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Viktoriablau B durch Umsetzung mit Natronlauge (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 960). — Dunkelviolette Tafeln (aus Benzol). F: 247° bis 249°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol mit rotbrauner Farbe. — Gibt bei der Reduktion Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-methan *(Hptw. Bd. XIII, S. 334).* Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Phenyl-α-naphthylamin und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-carbinol $C_{34}H_{35}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot OH$ *(S. 775).* Das salzsaure Farbsalz liefert bei Einw. von Natronlauge die entsprechende Anhydroverbindung (s. u.) (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 960).

Anhydro-{bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-carbinol}, Naphthochinon-(1.4)-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid]-(1)-p-tolylimid-(4) $C_{34}H_{33}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:C_{10}H_6:C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* s. o. — Rötlich dunkelviolette Tafeln. F: 219—220° (NOELTING, SAAS, *B.* **46**, 960). Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol mit rotbrauner Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und p-Tolyl-α-naphthylamin. Liefert bei der Reduktion Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-methan *(Hptw. Bd. XIII, S. 334).*

2. **Aminoderivat des α.β-Diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylalkohols** $C_{24}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot OH$.

β-Amino-α.β-diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylalkohol, β-Oxy-α.β-diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-äthylamin $C_{24}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot C(C_{10}H_7)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Aus Desylaminhydrochlorid und α-Naphthylmagnesiumbromid (MCKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1335). — Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192°. — Gibt bei Einw. von salpetriger Säure α.α'-Diphenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylenglykol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Hydrochlorid. F: ca. 215° (Zers.).

n) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol, 4'-Dimethylamino-2-[α-oxy-benzhydryl]-diphenylmethan $C_{28}H_{27}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzoesäuremethylester mit Phenylmagnesiumbromid (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 29). — Prismen (aus Alkohol). F: 138—139°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in Benzol 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan bezw. 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Syst. No. 1877) (P., *A. ch.* [9] **8**, 34). Gibt in Benzol-Lösung mit Chlorwasserstoff 4'-Dimethylamino-2-[α-chlor-benzhydryl]-diphenylmethan (Ergw. Bd. XI/XII, S. 561) (P., *A. ch.* [9] **8**, 32). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure erhält man den Schwefelsäureester (s. u.) (P., *A. ch.* [9] **8**, 31). Liefert mit Dimethylanilin in siedendem Eisessig 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan (P., *A. ch.* [9] **8**, 36). — $2C_{28}H_{27}ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrotbraune Nadeln. F: 180° (Zers.) (P., *A. ch.* [9] **8**, 33).

Schwefelsäureester des 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinols $C_{28}H_{27}O_4NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Pérard, *A. ch.* [9] 8, 31). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 200° an. — Wird durch wäßr. Ammoniak oder Natriumbicarbonat-Lösung hydrolysiert.

2-[4-Diäthylamino-benzyl]-triphenylcarbinol, 4'-Diäthylamino-2-[α-oxy-benzhydryl]-diphenylmethan $C_{30}H_{31}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Bei der Umsetzung von 2-[4-Diäthylamino-benzyl]-benzoesäuremethylester mit Phenylmagnesiumbromid (Pérard, *A. ch.* [9] 8, 49). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Leicht löslich in Äther, löslich in Benzol und siedendem Alkohol, schwer löslich in Ligroin. — Liefert mit Dimethylanilin in siedendem Eisessig 4'-Dimethylamino-4''-diäthylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan.

o) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O$.

1. *Aminoderivate des 2-[α-Oxy-benzyl]-tetraphenylmethans* $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_3C\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-α-oxy-benzyl]-tetraphenylmethan $C_{36}H_{36}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol und Dimethylanilin in siedendem Eisessig (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 380). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 122°. Löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, schwer in Ligroin.

4'-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-α-oxy-benzyl]-tetraphenylmethan $C_{38}H_{40}ON_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol und Diäthylanilin in siedendem Eisessig (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 381). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 128°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

2. *Aminoderivate des 2-Benzhydryl-triphenylcarbinols* $C_{32}H_{26}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylcarbinol $C_{36}H_{36}ON_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form der Verbindung mit Chloranil (s. u.) bei der Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan mit Chloranil in siedendem Benzol (Pérard, *A. ch.* [9] 8, 38, 40). — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Benzol). Färbt sich durch Einw. von Säurespuren bläulich. F: 189°. Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit blauer, in konz. Salzsäure mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan. — Verbindung mit Chloranil $2C_{36}H_{36}ON_2 + C_6O_2Cl_4$. Violett schimmernde blaugrüne Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unter Verharzung bei ca. 180°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Benzol und Äther. Löslich in Eisessig und in sehr verd. Mineralsäuren mit blauer, in konz. Salzsäure mit grüngelber, in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe. Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in die Komponenten gespalten. Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle ähnlich wie Malachitgrün. — Salzsaures Farbsalz $[C_{36}H_{35}N_2]Cl$. Dichroitische Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 160—170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

4'-Dimethylamino-4''-diäthylamino-2-benzhydryl-triphenylcarbinol $C_{38}H_{40}ON_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2][C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form der Verbindung mit Chloranil bei der Oxydation von 4'-Dimethylamino-4''-diäthylamino-2-benzhydryl-triphenylmethan mit Chloranil in siedendem Benzol (Pérard, *A. ch.* [9] 8, 43). — Verbindung mit Chloranil $2C_{38}H_{40}ON_2 + C_6O_2Cl_4$. Goldkäferfarbene Prismen (aus Alkohol + Äther). F: ca. 170° (Zers.).

p) Aminoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O$.

10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{36}H_{34}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (Syst. No. 1873) und Phenylmagnesiumbromid (Pérard, *A. ch.* [9] 8, 24). Beim Erwärmen von 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2641)

mit konz. Schwefelsäure (P., *A. ch.* [9] 7, 392). — Prismen oder Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 230° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 10-Phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen (S. 92) (P., *A. ch.* [9] 7, 396). Gibt mit methylalkoholischer bezw. alkoholischer Salzsäure den Methyläther bezw. Äthyläther (s. u.) (P., *A. ch.* [9] 7, 395). Liefert mit Dimethylanilin in siedendem Eisessig 9-Phenyl-9.10.10-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen (S. 102) (P., *A. ch.* [9] 7, 394). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (P., *A. ch.* [9] 7, 393).

10-Methoxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{37}H_{36}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 395). — Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 175°.

10-Äthoxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{38}H_{38}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 170° (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 396).

10-Oxy-10-phenyl-9-[4-dimethylamino-phenyl]-9-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{38}H_{38}ON_2 = {}^{(CH_3)_2N\cdot C_6H_4}_{(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4}{>}C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1.1-Diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2641) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 397). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 220°. Löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther.

10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-diäthylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen $C_{40}H_{42}ON_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2641) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 411). — Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

3-Amino-brenzcatechin-2-methyläther, 6-Amino-guajacol $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 779)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-vanillinsäure (Ergw. Bd. X, S. 193) mit Zinn und konz. Salzsäure in alkoh. Lösung (Jona, *R. A. L.* [5] 21 II, 207). — Nadeln (aus Petroläther). F: 97—100°.

OH; ·O·CH₃; ·NH₂ (Strukturformel)

3-Amino-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Amino-veratrol $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure beim Erhitzen in 90%igem Glycerin anfangs auf 170—180°, dann auf 215° (Gibson, Simonsen, Rau, *Soc.* 111, 79). — Öl. Kp_{10}: 137°. Flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Wird an der Luft dunkel. — **Pikrat** $C_8H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 173—175°.

3-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 779)*. Krystalle (aus Benzol). F: 120—122° (Jona, *R. A. L.* [5] 21 II, 207).

3-Acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Acetamino-veratrol $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Würfel (aus Wasser). F: 85° (Gibson, Simonsen, Rau, *Soc.* 111, 80). Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Eiskühlung 6-Brom-3-acetamino-veratrol, in 50%iger Essigsäure außerdem 4 (oder 5)-Brom-3-acetamino-veratrol (S., R., *Soc.* 113, 784). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung entsteht 5-Nitro-3-acetamino-veratrol, mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 0° entstehen 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol und 5.6-Dinitro-3-acetamino-veratrol (G., S., R.).

3-Benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Benzamino-veratrol $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (Gibson, Simonsen, Rau, *Soc.* 111, 80).

4 (oder 5)-Brom-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 4 (oder 5)-Brom-3-amino-veratrol $C_8H_{10}O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4 (oder 5)-Brom-3-acetamino-veratrol beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 786). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 49°. — $2C_8H_{10}O_2NBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Prismen. Wird von 200° an dunkel.

4 (oder 5)-Brom-3-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4 (oder 5)-Brom-3-acetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 6-Brom-3-acetamino-veratrol aus 3-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Brom in 50%iger Essigsäure unter Kühlung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 786). In geringer Menge aus 2-Acetamino-veratrumsäure bei Einw. von Brom in Chloroform, neben 5-Brom-2-acetamino-veratrumsäure (S., R., *Soc.* 113, 788). — Krystalle (aus Aceton). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Aceton, Äther und Petroläther.

4 (oder 5)-Brom-3-benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4 (oder 5)-Brom-3-benzamino-veratrol $C_{15}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 786).

6-Brom-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 6-Brom-3-amino-veratrol $C_8H_{10}O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Brom-3-acetamino-veratrol beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 66°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

6-Brom-3-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 6-Brom-3-acetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Brom in Chloroform bei 0° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 784). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 78°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Benzol und Petroläther.

6-Brom-3-benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 6-Brom-3-benzamino-veratrol $C_{15}H_{14}O_3NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 785).

5-Nitro-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-3-amino-veratrol $C_8H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-2-acetamino-veratrumsäure beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 75). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 105—106°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und Verkochen 4-Nitro-veratrol. — Hydrochlorid. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{10}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Mikrokrystallines gelbes Pulver.

5-Nitro-3-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-3-acetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-veratrol durch Acetylierung (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 76). Aus 3-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung (G., S., R., *Soc.* 111, 80). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 172—173°.

5-Nitro-3-benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-3-benzamino-veratrol $C_{15}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 145° bis 146° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 76).

4.5-Dinitro-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dinitro-3-amino-veratrol $C_8H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 79). — Gelbbraune Nadeln (aus Methanol). F: 112—113°. Löslich in heißer konz. Salzsäure, unlöslich in Alkalilaugen. — Liefert beim Diazotieren mit Amylnitrit in alkoh. Schwefelsäure und Erhitzen des Reaktionsgemisches mit Zinkstaub auf dem Wasserbad Krystalle vom Schmelzpunkt 140° und ein Phenol, das durch Behandeln mit Dimethylsulfat in 4.5-Dinitro-veratrol übergeht. Beim Diazotieren mit Natriumnitrit in Eisessig + Schwefelsäure und Kuppeln des Reaktionsproduktes mit β-Naphthol in alkal. Lösung entsteht [Naphthol-(1)]-⟨2 azo 3⟩-[4.5-dinitro-brenzcatechin-1-methyläther]. Diazotiert man 4.5-Dinitro-3-amino-veratrol mit Natriumnitrit in Eisessig + Salzsäure und verkocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol, so erhält man 4-Chlor-5-nitro-guajacol(?).

4.5-Dinitro-3-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol $C_{10}H_{11}O_7N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 0°, neben 5.6-Dinitro-3-acetamino-veratrol (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 80). Neben anderen Produkten aus 2-Acetamino-veratrumsäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) und Schwefelsäure unter Kühlung (G., S., R., *Soc.* 111, 78). Aus 5-Acetamino-veratrumsäure bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte, neben 6-Nitro-5-acetamino-veratrumsäure (S., R., *Soc.* 113, 25). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 241° (Zers.). Löst sich in Natronlauge und in Baryt-

wasser mit gelber Farbe, die beim Aufbewahren in Rot umschlägt; läßt sich aus den alkal. Lösungen durch verd. Säuren oder Kohlendioxyd ausfällen (G., S., R., *Soc.* 111, 71). Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: G., S., R., *Soc.* 111, 84.

4.5-Dinitro-3-diacetylamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5-Dinitro-3-diacetylamino-veratrol $C_{12}H_{13}O_8N_3 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol beim Erhitzen mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 79). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). F: 130—131°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalien.

5.6-Dinitro-3-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 5.6-Dinitro-3-amino-veratrol $C_8H_9O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6-Dinitro-3-acetamino-veratrol beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 81). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141—142°. — Liefert beim Diazotieren, Verkochen mit Alkohol und folgenden Behandeln mit Dimethylsulfat zwei Produkte vom Schmelzpunkt 181° bezw. 88—89° (G., S., R.; S., Privatmitteilung).

5.6-Dinitro-3-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5.6-Dinitro-3-acetamino-veratrol $C_{10}H_{11}O_7N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol aus 3-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 0° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 80). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 178° bis 179°. Unlöslich in Alkalilaugen. Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Kalilauge: G., S., R., *Soc.* 111, 84.

4-Amino-1.2-dioxy-benzol, 4-Amino-brenzcatechin $C_6H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 779)*. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von 5-Amino-guajacol mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 467). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 124—125° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht löslich in Aceton, sehr wenig in siedendem Benzol und Toluol. — $C_6H_7O_2N + HBr$. Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol). Wird bei 150° dunkel und schmilzt bei 255—260° (Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in kaltem bromwasserstoffhaltigem Alkohol. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid anfangs eine kirschrote, bald in Rotbraun umschlagende Färbung, zuletzt einen violettschwarzen Niederschlag.

[Formel: Benzolring mit OH, OH, NH_2]

4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Amino-guajacol $C_7H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-guajacol mit Eisen und Schwefelsäure oder mit Zinn und Salzsäure (JONA, *R. A. L.* [5] 21 II, 204; vgl. a. MAMELI, *G.* 37 II, 376). Aus 4-Nitro-brenzcatechin-1-methyläther-2-acetat durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) bei etwa 60° unter Lichtausschluß (Jo., POZZI, *G.* 41 I, 727). — Graue, leicht zersetzliche Krystalle (aus Wasser). F: 125—127° (Jo., P.). — Gibt mit Ferrichlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine rotbraune Färbung (Jo., P.; HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1458). — $C_7H_9O_2N + HCl$. Grünliche Krystalle (aus verd. Salzsäure) (Jo., P.). Schmilzt, rasch erhitzt, zwischen 160° und 180° unter Zersetzung (H., JA.).

4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Amino-guajacol $C_7H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$ *(S. 779)*. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 2152) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 467). — F: 177—178°.

4-Amino-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Amino-veratrol $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 780)*. *B.* Aus 4-Nitro-veratrol durch Erhitzen mit Zinn und 20%iger Salzsäure in Gegenwart von wenig Graphit auf dem Wasserbad (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 28) oder durch Behandeln mit Zinn, Zinnchlorür, Salzsäure und Eisessig in der Kälte (POLLECOFF, ROBINSON, *Soc.* 113, 645 Anm.). — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 227—228° (CAIN, SI., SMITH, *Soc.* 103, 1038).

4-Amino-brenzcatechin-2-äthyläther $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (Syst. No. 2152) beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1459). — Tafeln (aus verd. Salzsäure durch Fällen mit Natriumdicarbonat). F: 186—188°. Leicht löslich in heißem Aceton, löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Wasser. — Gibt mit Alkalien eine anfangs graulila, dann tiefviolette Lösung. Mit Schwefelsäure tritt eine purpurrote Färbung auf. Die alkoh. Lösung des 4-Amino-brenzcatechin-2-äthyläthers wird bei Einw. von Ferrichlorid olivgrün.

4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther $C_9H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1461). — Nadeln. F: 55° bis 59°. Kp_{20}: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Ligroin

und Wasser. — Liefert beim Diazotieren eine purpurrote Lösung, die mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) unter Bildung eines purpurroten Farbstoffs kuppelt. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine braune, über Weinrot in Purpurrot übergehende Färbung. — Hydrochlorid. Schuppen.

4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther $C_9H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1462). — Rötliche Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 81,5—82° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser. — Liefert beim *Diazotieren* eine vorübergehend purpurrote Lösung, die mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) unter Bildung eines tiefroten Farbstoffs kuppelt. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln.

4-Amino-brenzcatechin-diäthyläther $C_{10}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-diäthyläther beim Kochen mit verd. Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1465). — Cremefarbene Krystalle (aus Ligroin). F: 47,5—48,5° (korr.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren eine purpurrote Lösung, die mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) unter Bildung eines purpurroten Farbstoffs kuppelt. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln.

4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-O-essigsäure, 4-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methoxy-phenoxyessigsäure beim Kochen mit verd. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2212). — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 190° unter Zersetzung. Löst sich in siedendem Wasser leichter als in siedendem Alkohol und Aceton. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine purpurrote Färbung.

4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-O-essigsäureäthylester, 4-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäureäthylester $C_{11}H_{15}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei Einw. von alkoh. Salzsäure auf 4-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2212). — Der freie Ester krystallisiert nicht. — $C_{11}H_{15}O_4N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 180—186°. Leicht löslich in Wasser und Methanol, ziemlich schwer in Alkohol. Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) entsteht ein tiefdunkelroter Farbstoff. Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid purpurrot.

4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-O-essigsäureamid, 4-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäureamid $C_9H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäureäthylesters beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2427). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177,5—178,5° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) entsteht ein purpurroter Farbstoff. — Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid erst braun, dann purpurfarben, zuletzt braunlila.

4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther-2-O-essigsäure, 5-Amino-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_9H_{11}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-2-methoxy-phenoxyessigsäure beim Erwärmen mit Ferrosulfat in wäßr. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2194). Aus 5-Acetamino-2-methoxy-phenoxyessigsäure beim Kochen mit verd. Salzsäure (J., H., *Am. Soc.* **39**, 2195). — Nadeln mit 0,5—1 Mol Wasser (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 222—224° (Zers.). Sehr wenig löslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine tiefviolette Färbung.

3 (oder 4)-Amino-brenzcatechin-O.O-diessigsäure, 3 (oder 4)-Amino-brenzcatechin-diglykolsäure $C_{10}H_{11}O_6N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3(oder 4)-Nitro-brenzcatechin-diglykolsäure (Ergw. Bd. VI, S. 392) in Alkohol durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2216). — Krystalle (aus verd. Salzsäure durch Fällen mit Natriumacetat). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 243—245°. Schwer löslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Suspension gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-3-methoxy-anil] $C_{13}H_{11}O_3N = O:C_6H_4:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Vgl. S. 145.

4-Chloracetamino-1.2-dioxy-benzol, 4-Chloracetamino-brenzcatechin $C_8H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei Einw. von Chloracetylchlorid auf 4-Amino-brenzcatechin (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 468). — Nadeln (aus Essigester).

F: 156—157,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Eisessig und Essigester. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine olivbraune Färbung.

4-Acetamino-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Acetamino-guajacol $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-guajacols beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (JONA, POZZI, *G.* 41 I, 729; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2195). — Krystalle (aus Wasser), F: 116—119° (Jo., P.); Prismen (aus Alkohol), F: 169—172° (JA., H.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (Jo., P.); schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Benzol, leichter löslich in kaltem Alkohol und Aceton (JA., H.). — Farbreaktion mit Ferrichlorid: JA., H.; Jo., P.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-1-methyläther, 4-Chloracetamino-guajacol $C_9H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-guajacols beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1458). — Blaßrosa Tafeln (aus Toluol). F: 140° bis 150°. Löslich in Alkohol, Essigester, siedendem Toluol und siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Toluol und Benzol.

4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Acetamino-guajacol $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat beim Kochen mit Natriumcarbonat (FICHTER, SCHWAB, *B.* 39, 3340). Aus 5-Amino-guajacol beim Behandeln mit Acetanhydrid in Essigsäure (JONA, POZZI, *G.* 41 I, 735; HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1460). — Krystalle (aus Wasser, Benzol oder Essigester + Äther). F: 118° (F., SCH.), 111—113° (Jo., P.). Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol (Jo., P.).

Eine Verbindung vom Schmelzpunkt 118—122°, die gemäß ihrer Bildung die Konstitution eines 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetats $H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ besitzen sollte, aber doch möglicherweise mit der vorangehenden Verbindung identisch ist [1]), erhielten COLOMBANO, LEONARDI (*R. A. L.* [5] 16 II, 648; *G.* 37 II, 471) aus 3'-Methoxy-4'-acetoxy-2-methyl-azobenzol (Hptw. Bd. XVI, S. 178) durch Reduktion mit Phenylhydrazin, JONA, POZZI (*G.* 41 I, 734) aus 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol durch Acetylierung und folgende Reduktion des Reaktionsproduktes mit Phenylhydrazin.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Chloracetamino-guajacol $C_9H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Amino-guajacol beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1457). — Rötliche Tafeln (aus Wasser). F: 113—114°. Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Benzol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbbraune Färbung.

4-Acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Acetamino-veratrol $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (*S. 780*). Liefert bei Einw. von Brom in Eisessig oder Chloroform 5-Brom-4-acetamino-veratrol (JONES, ROBINSON, *Soc.* 111, 912; SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 787). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) unter Kühlung entsteht 5-Nitro-4-acetamino-veratrol (S., RAU, *Soc.* 113, 28; J., Ro., *Soc.* 111, 914).

4-Chloracetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Chloracetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-veratrol beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1461). — Nadeln (aus Benzol). F: 133,5—134,5°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in siedendem Wasser und Benzol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Acetamino-brenzcatechin-2-äthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-2-äthyläther beim Behandeln mit Acetanhydrid in Essigsäure unter Kühlung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1459). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 165,5—166,5°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Aceton, schwer löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser. — Mit Ferrichlorid gibt die alkoh. Lösung eine olivgrüne, die wäßr. Suspension eine orangegelbe Färbung.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-2-äthyläther $C_{10}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-2-äthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1460). — Nadeln (aus Toluol). F: 155—156°. Leicht löslich in Aceton, in heißem Chloroform und heißem Alkohol, löslich in kaltem Methanol und heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Toluol.

4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ (*S. 780*). *B.* Aus 5-Acetamino-guajacol beim Behandeln mit Diäthylsulfat in verd. Kalilauge bei 45—50° (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 1461). —

[1]) Die konstitutiven Beziehungen der beiden Verbindungen zueinander sind in der Original-Literatur nicht immer mit der nötigen Klarheit diskutiert.

Tafeln (aus Toluol). F: 148,5—150°. Leicht löslich in heißem Benzol und Toluol, löslich in Alkohol und Aceton.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1462). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger leicht in kaltem Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

4-Acetamino-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 780)*. *B.* Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-2-äthyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1462). — Schwach purpurfarbene Schuppen (aus Toluol). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in kaltem Toluol, sehr wenig in kaltem Wasser.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-1-methyläther-2-äthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1463). — Nadeln (aus Toluol). F: 135,5—136°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, weniger in Alkohol, schwer in kaltem Toluol und Benzol, ziemlich schwer in siedendem Wasser.

4-Acetamino-brenzcatechin-diäthyläther $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 780)*. *B.* Aus Diacetyl-[4-amino-brenzcatechin] beim Erwärmen mit Diäthylsulfat in Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf dem Wasserbad (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1464). Aus 4-Acetamino-brenzcatechin-2-äthyläther beim Behandeln mit Diäthylsulfat in Kalilauge (H., J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 124—125,5°.

4-Chloracetamino-brenzcatechin-diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-brenzcatechin-diäthyläther durch Einw. von Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1465). — Nadeln (aus Toluol). F: 122,5—124,5°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in kaltem Toluol, unlöslich in kaltem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach grünlichgelber Farbe.

4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther-1-O-essigsäure, 4-Acetamino-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Acetamino-guajacol beim Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2211). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 190—191°. Schwer löslich in den üblichen neutralen Lösungsmitteln in der Kälte.

4-Acetamino-brenzcatechin-1-methyläther-2-O-essigsäure, 5-Acetamino-2-methoxy-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-guajacol beim Kochen mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2195). — Wird zunächst in Form eines bei etwa 110° schmelzenden Hydrats erhalten, das sich in Essigsäure leicht löst; beim Reiben der essigsauren Lösung sowie beim Umkrystallisieren aus Wasser entsteht die wasserfreie Form. Krystalle (aus Essigsäure). F: 208—210° (korr.). Schwer löslich in der Kälte in den üblichen neutralen Lösungsmitteln.

Diacetyl-[4-amino-brenzcatechin] $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3(OH)_2$ oder $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrobromid des 4-Amino-brenzcatechins beim Behandeln mit Acetanhydrid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1463). — Schwachrötliche Blättchen (aus Alkohol + Essigsäure). F: 187,5—192°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Die wäßr. Suspension liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Essigsäure goldgelbe Tafeln, die sich in Alkalien mit anfangs braunroter Farbe lösen, die dann nach Purpurrot umschlägt. Gibt mit Diäthylsulfat in Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Acetamino-brenzcatechin-diäthyläther. — Ferrichlorid bewirkt in wäßr. Lösung eine graubraune Färbung.

4-Benzamino-brenzcatechin-1-methyläther-2-benzoat, O.N-Dibenzoyl-4-amino-guajacol $C_{21}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-guajacol beim Behandeln mit überschüssigem Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (JONA, POZZI, *G.* **41** I, 728). — Krystalle (aus Benzol). F: 162—164°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol.

4-Methoxy-phenylessigsäure-[3.4-dimethoxy-anilid] $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Oxim des 3.4.4'-Trimethoxy-desoxybenzoins beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol + Äther (CAIN, SIMONSEN, SMITH, *Soc.* **103**, 1037). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure 4-Methoxy-phenylessigsäure und 4-Amino-veratrol.

5 (?)-Chlor-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 5 (?)-Chlor-4-amino-veratrol $C_8H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-veratrol beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SEER, KARL, *M.* **34**, 644). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72—73°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in siedendem Wasser, schwer in Ligroin. — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Ferrichlorid eine blaue Färbung, die über Grün in Braun übergeht. Beim Zufügen von Kaliumdichromat zu der verdünnten wäßrigen Lösung des Sulfats tritt anfangs eine grüne, dann eine gelbe Färbung auf. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich oberhalb 150°.

5-Brom-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Brom-4-amino-veratrol $C_8H_{10}O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Brom-4-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 787). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 51° (S., R.). Färbt sich an der Luft schnell dunkel (S., R.). — Gibt beim Diazotieren in verd. Bromwasserstoffsäure in Gegenwart von Kupferpulver 4.5-Dibrom-veratrol (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 913; S., R.).

5-Brom-4-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Brom-4-acetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-veratrol beim Behandeln mit Brom in Eisessig (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 912; SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 787) oder Chloroform (S., RAU). Aus 6-Acetamino-veratrumsäure beim Behandeln mit Brom in Eisessig (S., RAU, *Soc.* **113**, 790). — Nadeln (aus Wasser oder Methanol). F: 127° (POLLECOFF, Ro., *Soc.* **113**, 645 Anm.), 127—128° (S., RAU).

5-Brom-4-benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Brom-4-benzamino-veratrol $C_{15}H_{14}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 142° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 787).

3-Nitro-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 3-Nitro-4-amino-veratrol $C_8H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-veratrumsäureamid beim Behandeln mit Natriumhypobromit-Lösung bei 40° (PISOVSCHI, *B.* **43**, 2142). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. Zeigt grünen Dichroismus. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5-Nitro-4-amino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-4-amino-veratrol $C_8H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-4-acetamino-veratrol beim Kochen mit konz. Salzsäure (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 914) oder beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 100° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 27). — Orangefarbene Prismen oder terrakottafarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (S., RAU). 175° (J., Ro.; vgl. a. POLLECOFF, Ro., *Soc.* **113**, 645 Anm.). Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und heißem Essigester, sehr wenig in Benzol und Chloroform (S., RAU). Leicht löslich in konz. Mineralsäuren (S., RAU). — Liefert beim Diazotieren und Verkochen 4-Nitro-veratrol (S., RAU). — Hydrochlorid. Blaßgelb (J., Ro.).

5-Nitro-4-acetamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-4-acetamino-veratrol $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Acetamino-veratrumsäure beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) in der Kälte (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 27). Aus 4-Acetamino-veratrol bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte ohne Lösungsmittel (S., RAU) oder in Eisessig (JONES, ROBINSON, *Soc.* **111**, 914). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (S., RAU), 199° (J., Ro.; vgl. dazu auch POLLECOFF, Ro., *Soc.* **113**, 645 Anm.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig (S., RAU).

5-Nitro-4-benzamino-brenzcatechin-dimethyläther, 5-Nitro-4-benzamino-veratrol $C_{15}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **113**, 27).

3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-methyläther, 3.5-Dinitro-4-amino-guajacol $C_7H_7O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol beim Erwärmen mit alkoholischer oder wäßriger Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbad (REVERDIN, *B.* **43**, 1852; *C. r.* **150**, 1434; *C.* **1910** II, 303; R., MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 791; *Bl.* [4] **13**, 986; *C.* **1914** I, 461; M., R., *Soc.* **103**, 1488). — Braune Lamellen oder Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Methanol). F: 163—164° (M., R.; R., M.). Löslich in kaltem Benzol und in Essigsäure, ziemlich schwer löslich in Äther (R.). — Liefert beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol 3.5-Dinitro-guajacol (R., M.; M., R.). Gibt ein in blaßgelben Nadeln krystallisierendes Diacetylderivat $C_{11}H_{11}O_8N_3$ vom Schmelzpunkt 134° (R., M.; M., R.). — $Ba(C_7H_6O_6N_3)_2 + 2H_2O$. Braune Nadeln (R., M.; M., R.).

3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-äthyläther $C_8H_9O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol in Aceton mit Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *J. pr.* [2] **88**, 327; *Bl.* [4] **13**, 680; *C.* **1913** II, 858; vgl. a. R., *C.* **1912** II, 2071). — Braune Nadeln und schwärzliche Krystalle mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). F: 166—167°. Löslich in heißem Alkohol sowie in kaltem Eisessig und Benzol. — Natriumsalz. Roter Niederschlag.

3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-methyläther-2-phenyläther $C_{13}H_{11}O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Teil 2.3.5-Trinitro-4-amino-anisol mit 4 Tln. Phenol auf dem Wasserbad (REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] 88, 795; *Bl.* [4] 13, 989; *C.* 1914 I, 462; M., R., *Soc.* 103, 1491). — Rote Nadeln (aus Alkohol), orangefarbene Prismen oder braune Blättchen (aus Benzol). F: 178—179°.

3.5-Dinitro-4-amino-brenzcatechin-1-äthyläther-2-phenyläther $C_{14}H_{13}O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.3.5-Trinitro-4-amino-phenetol beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbad (REVERDIN, FÜRSTENBERG, *J. pr.* [2] 88, 326; *Bl.* [4] 13, 678; *C.* 1913 II, 858). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 185—186°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig.

4.5(oder 5.6)-Dinitro-3(oder 4)-anilino-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5(oder 5.6)-Dinitro-3(oder 4)-anilino-veratrol, 5.6-Dinitro-2.3(oder 3.4)-dimethoxy-diphenylamin $C_{14}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-veratrol und Anilin in siedendem Methanol (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* 111, 944). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure orangegelbe Prismen vom Schmelzpunkt 221°. Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure und Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Phenanthrenchinon entstehen Nadeln vom Schmelzpunkt 222—225°.

4.5(oder 5.6)-Dinitro-3(oder 4)p-toluidino-brenzcatechin-dimethyläther, 4.5(oder 5.6)-Dinitro-3(oder 4)-p-toluidino-veratrol $C_{15}H_{15}O_6N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trinitro-veratrol und p-Toluidin in siedendem Methanol (HINDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *Soc.* 111, 946). — Tiefrote Prismen (aus Alkohol). F: 163°. Sehr wenig löslich.

3.4-Diamino-brenzcatechin-dimethyläther, 3.4-Diamino-veratrol $C_8H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-veratrol beim Erhitzen mit Eisen in verd. Essigsäure (PISOVSCHI, *B.* 43, 2142). — Blättchen (aus Benzol). F: 97°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol, Toluol und Aceton, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Die Lösungen nehmen an der Luft eine braunrote Farbe an. Bildet mit Halogenwasserstoffsäuren farblose, in Nadeln krystallisierende Salze, die sich in Wasser mit kirschroter bis rotvioletter Farbe lösen.

[Formel: Benzolring mit O·CH₃, O·CH₃, NH₂, NH₂]

2. *Aminoderivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)* $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

2-Amino-resorcin-dimethyläther $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 782*). *B.* Zur Bildung aus 2-Nitro-resorcin-dimethyläther durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure vgl. BAEYER, *A.* 372, 126; TURNER, *Soc.* 107, 472. — Bläulichrote Prismen (aus Petroläther). Kp_{18}: 140° (T.). — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (T.). — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Fast farblose Nadeln, die am Licht orangegelb werden (T.).

[Formel: Benzolring mit O·CH₃, NH₂, O·CH₃]

2-Amino-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$ (*vgl. S. 783*). *B.* Aus 2-Nitro-resorcin-diäthyläther beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure oder Eisessig (TURNER, *Soc.* 107, 471). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57° (unkorr.). — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln.

4-[2.6-Dimethoxy-phenylimino]-pentanon-(2), Acetylaceton-mono-[2.6-dimethoxy-anil] $C_{13}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetylaceton und 2-Amino-resorcin-dimethyläther beim Erhitzen auf 130° (TURNER, *Soc.* 111, 2). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70—71° (unkorr.).

x-Chlor-2-amino-resorcin-dimethyläther $C_8H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(O \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringerer Menge neben 2-Amino-resorcin-dimethyläther bei der Reduktion von 2-Nitro-resorcin-dimethyläther mit Zinn und Salzsäure (TURNER, *Soc.* 107, 472). — Nadeln (aus Petroläther). F: 50° (unkorr.). — $2C_8H_{10}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

4-Amino-resorcin-1-methyläther $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 784*). *B.* Zur Bildung aus 2-Oxy-4-methoxy-azobenzol durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure vgl. HENRICH, BIRKNER, *B.* 46, 3382. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen einer wäßr. Lösung von 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethoxy-5.5'-diamino-arsenobenzol-hydrochlorid (Syst. No. 2329) (BAUER, *B.* 48, 522). — Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung sofort Silber ab (B.). Liefert beim Diazotieren eine gelbe Lösung, die mit Resorcin unter Bildung eines intensiv roten Farbstoffs kuppelt (B.). Über Farbreaktionen vgl. H., BI. — $C_7H_9O_2N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 205° bis 206° (H., BI.); färbt sich beim Erhitzen dunkel und zersetzt sich bei etwa 220° (B.).

[Formel: Benzolring mit O·CH₃, OH, NH₂]

4-Amino-resorcin-3-methyläther $C_7H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)O\cdot CH_3$ *(S. 784)*. *B.* Aus 4-Oxy-2-methoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wäßr. Ammoniak (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1466). — Schwach rotbraune Nadeln (aus Toluol). Schmilzt bei 175—180° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser in der Kälte, leicht in der Wärme; die wäßr. Lösung wird an der Luft rot. — Gibt in wäßr. Suspension mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

4-Amino-resorcin-dimethyläther $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ *(S. 784)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-resorcin-dimethyläther mit Zinn und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, KUGEL, *B.* **44**, 2387) oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (VERMEULEN, *R.* **38**, 109). Aus 4-Acetamino-resorcin-dimethyläther beim Kochen mit verd. Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1469). — Tafeln (aus Ligroin). F: 32,5—33,5° (korr.) (H., J.). — Die wäßr. Lösung wird durch Ferrichlorid tief purpurrot gefärbt; die durch Ferrichlorid erzeugte grüne Färbung in alkoh. Lösung schlägt allmählich in Braunviolett um (H., J.).

4-Amino-resorcin-1-äthyläther $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 784)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Oxy-4-äthoxy-azobenzol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol (HENRICH, BIRKNER, *B.* **46**, 3382).

4-Amino-resorcin-3-äthyläther $C_8H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$ *(S. 785)*. *B.* Aus 4-Oxy-2-äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1467). — Graue Blättchen (aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser). F: 152—154°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Aceton und heißem Toluol, schwer in heißem Chloroform.

4-Amino-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther $C_9H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther beim Kochen mit verd. Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1470). — Rötliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 27,5—28,5° (korr.). Kp_{12}: 151,5—152,5°. Löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen purpurroten Farbstoff. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefrote Färbung; aus dieser Lösung scheiden sich purpurrote Nadeln aus. — Hydrochlorid. Krystalle.

4-Amino-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther $C_9H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther beim Behandeln mit verd. Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1470). — Platten. F: 22,5°. Kp_9: 144° bis 145°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln sowie in heißem Wasser. — Liefert beim Diazotieren eine blaue Lösung, die mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) unter Bildung eines roten Farbstoffs kuppelt. Aus der anfangs braunen, dann purpurroten Lösung, die bei Einw. von Ferrichlorid in Wasser entsteht, scheidet sich ein purpurroter Niederschlag ab.

4-Amino-resorcin-diäthyläther $C_{10}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 785)*. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-diäthyläther durch Verseifung (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1471). — Schwach braunrote Nadeln und Plättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 33,5—34° (korr.). — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen purpurroten Farbstoff.

p-Toluolsulfonsäure-[6-amino-3-oxy-phenylester] $C_{13}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf p-Toluolsulfonsäure-[2-hydroxylamino-phenylester] anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1229). — $C_{13}H_{13}O_4NS+HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 187—190°. Leicht löslich in Wasser. Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen dunkelroten Farbstoff. — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther.

2.4.2′.4′-Tetramethoxy-diphenylamin $C_{16}H_{19}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man reduziert die aus Resorcindimethyläther und konz. Salpetersäure in Eisessig bei 5—10° erhaltene tiefgrüne Lösung mit einer wäßr. Lösung von $NaHSO_3$ und schwefliger Säure in der Kälte (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1486). — Krystalle (aus Methanol). F: 71°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure sowie mit Oxydationsmitteln blaue Färbungen.

Verbindung $C_{16}H_{18}O_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Resorcindimethyläther mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 5—10° und Zufügen von Überchlorsäure-Lösung zu dem mit Eiswasser verd. Reaktionsgemisch (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1485; *Z. ang. Ch.* **32**, 363). — Violettbraune Krystalle mit 1 H_2O (aus Aceton). Zersetzt sich bei 178°. Leicht löslich mit tiefgrüner Farbe in Chloroform, Acetylentetrachlorid und Aceton, schwer löslich in Wasser,

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N(:O):C_6H_3(O\cdot CH_3):O<^{CH_3}_{ClO_4}$$

Benzol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Die grüne Lösung in Aceton wird beim Zufügen von gepulvertem Ätzkali rot; auf Zusatz von Mineralsäuren schlägt die Farbe wieder in Grün um.

Verbindung $C_{20}H_{26}O_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Resorcindiäthyläther bei Behandlung mit konz. Salpetersäure in Eisessig und Einw. von wäßr. Überchlorsäure auf das Reaktionsgemisch (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1486). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Aceton). Zersetzungspunkt: 131°. Enthält Krystallwasser, das bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum entweicht.

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot N(:O):C_6H_3(O \cdot C_2H_5):O<^{C_2H_5}_{ClO_4}$

4-Acetamino-resorcin-3-methyläther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-3-methyläther bei Einw. von Acetanhydrid in Essigsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1466). — Blaßrötliche Nadeln (aus Toluol). Schmilzt, langsam erhitzt, zwischen 140° und 171,5°; bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz bei 150—155°, wird dann wieder fest und schmilzt endgültig bei 169—171°. Löslich in kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Chloracetamino-resorcin-3-methyläther $C_9H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-3-methyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1467). — Plättchen (aus Essigester). F: 165,5—166,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aceton sowie in siedendem Essigester und siedendem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Chloroform.

4-Acetamino-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (*S. 785*). *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-3-methyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Alkalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1469). — Krystalle (aus Aceton). F: 117° (VERMEULEN, *R.* **38**, 110). — Liefert bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig 6-Nitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther (V.).

4-Chloracetamino-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-dimethyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1469). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 89,5—90° (korr.). Leicht löslich in heißem Ligroin sowie in den anderen üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte, fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

4-Acetamino-resorcin-3-äthyläther $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-3-äthyläther beim Behandeln mit Acetanhydrid in Essigsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1468). — Prismen (aus Essigsäure). F: 172,5—174,5°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Essigester, sehr wenig in kaltem Wasser.

4-Chloracetamino-resorcin-3-äthyläther $C_{10}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-3-äthyläther in Essigsäure beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1468). — Graue Tafeln (aus Toluol). F: 158,5—161°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Chloroform, ziemlich schwer in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine olivgrüne Färbung.

4-Acetamino-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-3-methyläther beim Behandeln mit Diäthylsulfat in warmer Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1469). — Blaßrote Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 117,5—118,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Chloroform und Aceton, weniger leicht in Äther und Benzol, löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßroter Farbe.

4-Chloracetamino-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-3-methyläther-1-äthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1470). — Tafeln (aus Ligroin). F: 97,5—98°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Toluol, weniger leicht in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

4-Acetamino-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-3-äthyläther beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1470). — Blaßrote Nadeln (aus Ligroin). F: 100,5—101°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, weniger leicht in Äther, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwachgelbe Färbung.

4-Chloracetamino-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-1-methyläther-3-äthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1471). — Plättchen (aus Toluol). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

4 - Acetamino - resorcin - diäthyläther $C_{12}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$ (*S. 785*). *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-3-äthyläther beim Behandeln mit Diäthylsulfat in Kalilauge (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1471). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 117—118°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4 - Chloracetamino - resorcin - diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-resorcin-diäthyläther beim Behandeln mit Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1472). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin und in siedendem Wasser.

N - Nitroso - 2.4.2'.4' - tetramethoxy - diphenylamin, 2.4.2'.4' - Tetramethoxy-diphenylnitrosamin $C_{16}H_{18}O_5N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-diphenylamin in Eisessig beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1487). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°.

2.6-Dibrom-4-amino-resorcin $C_6H_5O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6HBr_2(OH)_2$ (*S. 786*). *B.* Aus 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RAIFORD, HEYL, *Am.* **44**, 217). — Farblose, bald grau werdende Prismen (aus Benzol). Beginnt oberhalb 135° dunkel zu werden und zersetzt sich bei ca. 175°. — Pikrat $C_6H_5O_2NBr_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgrüne Krystalle (aus Wasser). Beginnt bei 220° sich zu zersetzen.

2.6 - Dibrom - 4 - acetamino - resorcin - diacetat $C_{12}H_{11}O_5NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 2.6-Dibrom-4-amino-resorcins beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RAIFORD, HEYL, *Am.* **44**, 218). — Platten (aus Alkohol). F: 174—175°.

2 - Nitro - 4 - acetamino - resorcin - dimethyläther $C_{10}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther durch Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid (VERMEULEN, *R.* **38**, 108). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Aceton). F: 161—162°. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur 2.6-Dinitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther. Durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure bei 110° und Diazotieren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad erhält man 2-Nitro-resorcin-dimethyläther.

6-Nitro-4-amino-resorcin $C_6H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-resorcin beim Kochen mit konz. Salzsäure (HELLER, SOURLIS, *B.* **43**, 2583). — Rote Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 160—161° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Leicht löslich in Säuren, Alkalien und in Natriumacetat-Lösung. — Liefert beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid 6-Nitro-4-acetamino-resorcin und 6-Nitro-4-acetamino-resorcin-diacetat. Das Hydrochlorid und das Hydrobromid liefern beim Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung bei 0° 6-Nitro-4-nitrosamino-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Syst. No. 1878). — Gibt mit Ferrichlorid eine braungelbe Färbung. — $C_6H_6O_4N_2 + HCl$. Scheidet sich beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure in farblosen Nadeln ab, die nach dem Trocknen im Vakuum gelb sind. Verfärbt sich gegen 195° und ist bis 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger löslich in Äther. — $C_6H_6O_4N_2 + HBr$. Färbt sich gegen 215° dunkler und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur.

6 - Nitro - 4 - amino - resorcin - dimethyläther $C_8H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dinitro-resorcin-dimethyläther mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (VERMEULEN, *R.* **38**, 110). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton.

6-Nitro-4-acetamino-resorcin $C_8H_8O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man reduziert in Eisessig suspendiertes 4.6-Dinitro-resorcin mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 60—70° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumacetat und Acetanhydrid in der Kälte (HELLER, SOURLIS, *B.* **43**, 2583). Neben 6-Nitro-4-acetamino-resorcin-diacetat aus 6-Nitro-4-amino-resorcin beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid (H., S.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Beginnt bei 240° sich dunkel zu färben; F: ca. 261° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf dem Wasserbad entweicht Ammoniak unter Bildung dunkler Produkte. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine dunkelgelbrote Färbung.

6-Nitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-resorcin-dimethyläther beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,2) in Eisessig (VERMEULEN, *R.* 38, 110). Aus 6-Nitro-4-amino-resorcin-dimethyläther bei Einw. von Acetanhydrid (V.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Leicht löslich in heißem Essigester, ziemlich leicht in Aceton.

6-Nitro-4-acetamino-resorcin-diacetat $C_{12}H_{12}O_7N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-4-amino-resorcin mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid, neben 6-Nitro-4-acetamino-resorcin (HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2585). — Tafeln (aus Toluol). F: 176° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

2.6-Dinitro-4-amino-resorcin-dimethyläther $C_8H_9O_6N_3$ = $H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (VERMEULEN, *R.* 38, 109). — Gelbe Krystalle. F: 141°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Essigester und Aceton. — Liefert beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol 2.4-Dinitro-resorcin-1-methyläther.

2.6-Dinitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_7N_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-4-acetamino-resorcin-dimethyläther beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) bei Zimmertemperatur (VERMEULEN, *R.* 38, 109). — Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Krystalle (aus Essigester). F: 129°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3-Methylmercapto-4-amino-phenol C_7H_9ONS = $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitroso-3-methylmercapto-phenol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 599) beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende ammoniakalische Lösung (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 1779). — Nadeln. F: 154°. Im Vakuum sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft schmutzig blau. Liefert beim Behandeln mit Chromschwefelsäure ein blauschwarzes Produkt (wahrscheinlich ein Chinhydron), aus dem beim Kochen mit verd. Salpetersäure in Eisessig 2-Methylmercapto-benzochinon-(1.4), beim Erwärmen mit wäßriger schwefliger Säure Methylmercapto-hydrochinon entsteht.

3'-Methoxy-4'-amino-4-methyl-diphenylsulfid, 2-Methoxy-4-p-tolylmercapto-anilin $C_{14}H_{15}ONS$ = $H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schmelzen von p-Toluolsulfinsäure mit o-Anisidin-hydrochlorid (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] 88, 435). — Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen himbeerroten Farbstoff. — $C_{14}H_{15}ONS + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Salzsäure). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Äther.

3-Rhodan-4-amino-phenol $C_7H_6ON_2S$ = $H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 2-Nitro-1-rhodan-benzol durch elektrolytische Reduktion an Kupferkathoden in alkoh. Schwefelsäure oder alkoh. Salzsäure (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3640). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. — Bräunt sich beim Aufbewahren sowie beim Erwärmen. — $C_7H_6ON_2S + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $C_7H_6ON_2S + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Bildet mit wenig Wasser eine klare Lösung, die bald krystallinisch erstarrt.

Bis-[6-amino-3-methoxy-phenyl]-disulfid $C_{14}H_{16}O_2N_2S_2$ = $[H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot S-]_2$. *B.* Aus 6-Methoxy-2-methyl-benzthiazol (Syst. No. 4222) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 190—195° und Aufbewahren des Reaktionsproduktes an der Luft (FRIES, ENGELBERTZ, *A.* 407, 209). — Nadeln (aus Benzin). F: 82°.

3-Methylmercapto-4-salicylalamino-phenol, Salicylaldehyd-[4-oxy-2-methylmercapto-anil] $C_{14}H_{13}O_2NS$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methylmercapto-4-amino-phenol beim Kochen mit Salicylaldehyd in Alkohol (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 1780). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

[3-Methylmercapto-4-acetamino-phenyl]-acetat $C_{11}H_{13}O_3NS$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(S \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methylmercapto-4-amino-phenol beim Behandeln mit Acetanhydrid und Schwefelsäure (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 1780). — Krystalle mit 0,5 Mol $C_2H_4O_2$ (aus Essigsäure). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

3-Rhodan-4-acetamino-phenol $C_9H_8O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus dem Sulfat des 3-Rhodan-4-amino-phenols beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3641). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser.

3-Rhodan-4-acetamino-phenol-methyläther $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 3-Rhodan-4-acetamino-phenol beim Behandeln mit Dimethylsulfat

in Natronlauge (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3641). — Nadeln (aus Wasser). F: 81°. Löslich in Alkohol und Äther.

[3-Rhodan-4-acetamino-phenyl]-acetat $C_{11}H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 3-Rhodan-4-acetamino-phenol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3641). — Tafeln (aus Alkohol). Wird bei etwa 170° braun und schmilzt bei 183°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge 3-Rhodan-4-acetamino-phenol.

N-Phenyl-N'-[2-methoxy-4-p-tolylmercapto-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{20}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-4-p-tolylmercapto-anilin beim Behandeln mit Phenylisocyanat in Äther (HEIDUSCHKA, LANGKAMMERER, *J. pr.* [2] 88, 435). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

6-Nitro-3-rhodan-4-amino-phenol $C_7H_5O_3N_3S = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Das Sulfat entsteht aus 2.4-Dinitro-1-rhodan-benzol bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh. Schwefelsäure an Kupferkathoden (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3646). — $3C_7H_5O_3N_3S + H_2SO_4$. Grüngelbe Flocken und grüne Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Löst sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe; Säuren fällen aus dieser Lösung wieder einen hellgelben Niederschlag. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

[6-Nitro-3-rhodan-4-acetamino-phenyl]-acetat $C_{11}H_9O_5N_3S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 6-Nitro-3-rhodan-4-amino-phenol beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, BECK, *B.* 44, 3647). — Hellgelbe Krystalle (aus Acetanhydrid). — Wird schon durch Luftfeuchtigkeit verseift.

2.4-Diamino-1.3-dioxy-benzol, 2.4-Diamino-resorcin $C_6H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 787*). *B.* Beim Kochen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2.2'.4.4'-Tetraoxy-3.3'.5.5'-tetraamino-arsenobenzol (Syst. No. 2329) (BAUER, *B.* 48, 520). — Mit Nitrit in salzsaurer Lösung entsteht zunächst eine grüne Färbung, dann eine dunkelgelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin unter Bildung eines blauroten Farbstoffs kuppelt. Mit Nitrit in essigsaurer Lösung bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag, der sich sofort in einen dunkelbraunen alkalilöslichen Farbstoff verwandelt. 2.4-Diamino-resorcin kuppelt mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in Sodalösung unter Bildung eines braunroten Farbstoffs.

(Formel: Benzolring mit OH, NH_2, OH, NH_2)

2.4-Bis-acetamino-1.3-dimethoxy-benzol, 2.4-Bis-acetamino-resorcin-dimethyläther $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2.4-Dinitro-resorcin-dimethyläther mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Acetanhydrid (VERMEULEN, *R.* 38, 108). — F: 192°.

4.6-Diamino-1.3-dioxy-benzol, 4.6-Diamino-resorcin $C_6H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 788*). *B.* {Beim Behandeln von 4.6-Bis-benzol-azo-resorcin .... (v. KOSTANECKI, *B.* 21, 3115}; HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2584). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit 4-Nitro-benzoyl-chlorid in Nitrobenzol die Verbindung untenstehender Formel (Syst. No. 4634); neben dieser Verbindung entsteht beim Kochen des Hydrochlorids mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Xylol 4.6-Bis-[4-nitro-benzamino]-resorcin (KYM, *B.* 44, 2927).

(Formel: Benzolring mit OH, H_2N, OH, NH_2)

(Formel: $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C$ ⟨O, N⟩ Benzolring ⟨O, N⟩ $C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$)

4.6-Bis-acetamino-1.3-dioxy-benzol, 4.6-Bis-acetamino-resorcin $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-resorcin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des entstandenen Zinndoppelsalzes mit Acetanhydrid in Wasser (HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2584). — Krystalle (aus Eisessig). F: 335° (Zers.). Im allgemeinen sehr wenig löslich. — Beim Erhitzen mit starken Alkalien auf dem Wasserbad wird Ammoniak entwickelt, und rote Krystalle scheiden sich ab.

4.6-Bis-acetamino-resorcin-dibenzoat $C_{24}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Bis-acetamino-resorcin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2585). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, sehr wenig in Benzol und Ligroin.

4.6-Bis-[4-nitro-benzamino]-1.3-dioxy-benzol, 4.6-Bis-[4-nitro-benzamino]-resorcin $C_{20}H_{14}O_8N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus salzsaurem 4.6-Diamino-resorcin beim Kochen mit 4-Nitro-benzoylchlorid in Xylol (KYM, *B.* 44, 2928). — Orangefarbenes krystallines Pulver. Fällt beim Zufügen von Salzsäure zu der alkal. Lösung als

gelber flockiger Niederschlag aus. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in siedendem Alkohol, Benzol und Xylol, fast unlöslich in siedendem Eisessig, löslich in Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen auf 260—270° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4634). Löst sich in verd. Natronlauge mit tiefbrauner Farbe; beim Aufbewahren und beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \langle {}^{O}_{N} \rangle C_6H_2 \langle {}^{O}_{N} \rangle C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

3-Rhodan-4.6-diamino-phenol $C_7H_7ON_3S = (H_2N)_2C_6H_2(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Das Sulfat entsteht bei längerer elektrolytischer Reduktion von 2.4-Dinitro-1-rhodan-benzol an Kupferkathoden in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3646). — $C_7H_7ON_3S + H_2SO_4 + H_2O$. Hellgraue Blättchen (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefgrünblaue Färbung.

3-Rhodan-4.6-bis-acetamino-phenol $C_{11}H_{11}O_3N_3S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(OH) \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus dem Sulfat des 3-Rhodan-4.6-diamino-phenols beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3647). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 217°. Schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in heißer Essigsäure.

[3-Rhodan-4.6-bis-acetamino-phenyl]-acetat $C_{13}H_{13}O_4N_3S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot S \cdot CN$. *B.* Neben 3-Rhodan-4.6-bis-acetamino-phenol aus dem Sulfat des 3-Rhodan-4.6-diamino-phenols beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, BECK, *B.* **44**, 3647). Aus 3-Rhodan-4.6-bis-acetamino-phenol beim Kochen mit Acetanhydrid (F., B.). — Nadeln. F: 156°. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 3-Rhodan-4.6-bis-acetamino-phenol.

3. ***Aminoderivate des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Aminohydrochinon-dimethyläther $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 788*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 229303; *C.* **1911** I, 181; *Frdl.* **10**, 887.

$C_6H_3(O \cdot CH_3)_2(NH_2)$ [Formel: Benzolring mit $O \cdot CH_3$, NH_2, $O \cdot CH_3$]

Anilinohydrochinon $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) bei längerer Einw. von Zinn und Salzsäure in der Wärme (WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2591). — Krystallinisch erstarrendes Öl. — Bei allmählichem Zusatz der salzsauren Lösung zu einer Ferrichlorid-Lösung entsteht 2-Anilino-benzochinon-(1.4). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich.

p-Toluidino-hydrochinon $C_{13}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)_2$. Über die Bildung dieser Verbindung aus 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) durch Reduktion vgl. H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 127.

2-Benzamino-hydrochinon-4-methyläther $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-hydrochinon-4-methyläther-1-benzoat durch Reduktion mit Eisen in Eisessig (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1217). Aus dem Natriumsalz der 5-Methoxy-2-benzoyloxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') beim Behandeln mit Eisen in Eisessig in der Wärme (K., FR.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Mit Natronlauge tritt, besonders beim Erwärmen, eine gelbe Färbung auf.

N.N'-Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{20}O_4N_2S = CS[NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2]_2$ (*S. 789*). *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-phenylsenföl beim Schmelzen mit Aminohydrochinon-dimethyläther (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1218). — F: 137°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Salzsäure 2.5-Dimethoxy-phenylsenföl.

2.5-Dimethoxy-phenylsenföl $C_9H_9O_2NS = SC:N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-thioharnstoff beim Behandeln mit konz. Salzsäure (KAUFFMANN, FRITZ, *B.* **43**, 1217). — F: 33°. Kp_{16}: 178—180° (unkorr.) — Beim Schmelzen mit Aminohydrochinon-dimethyläther entsteht N.N'-Bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-thioharnstoff.

[4-Amino-anilino]-hydrochinon $C_{12}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2-[4-Nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (G. MEYER, H. SUIDA, *A.* **416**, 188). — $C_{12}H_{12}O_2N_2 + 2H_2SO_4$. Nadeln.

2.5-Dianilino-hydrochinon $C_{18}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Über die Bildung dieser Verbindung aus 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure vgl. WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2591.

2 - p - Toluidino - 5 - [(2.5 - dioxy - phenyl) - p - tolyl - amino] - hydrochinon, 2'.5'.2''.5''-Tetraoxy-4'-p-toluidino-4-methyl-triphenylamin $C_{26}H_{24}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[(4-p-Toluidino-2.5-dioxy-phenyl)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) beim Erwärmen mit krystallisiertem Zinnchlorür in Alkohol (H. SUIDA, *A.* **416**, 172). Aus 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) durch Reduktion in stark saurer Lösung (S.). Durch Reduktion von 2-p-Toluidino-5-{[benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-toluidino}-benzochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (S.). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 236—237° (in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre). Löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen. — Oxydiert sich sehr schnell beim Aufbewahren. Liefert beim Behandeln mit Ferrichlorid 2-p-Toluidino-5{[benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-toluidino}-benzochinon-(1.4).

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. *Aminoderivate des 2.3-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

6-Nitro-4-amino-2.3-dimethoxy-toluol $C_9H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MAJIMA, OKAZAKI, *B.* **49**, 1486. — *B.* Aus 4.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol durch Reduktion mit Ammoniumhydrosulfid (CAIN, SIMONSEN, *Soc.* **105**, 161). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 95°.

[Formel: CH_3; $O_2N \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; NH_2]

5-Amino-2.3-dimethoxy-toluol $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2.3-dimethoxy-toluol in Äther beim Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* **49**, 1491). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62—63°. — Färbt sich an der Luft violett. Liefert beim Behandeln mit Bleidioxyd und verd. Schwefelsäure 6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4). — **Hydrochlorid.** Krystalle (aus Alkohol). F: gegen 200°.

[Formel: CH_3; $\cdot O \cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$]

6-Nitro-5-amino-2.3-dimethoxy-toluol $C_9H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 5.6-Dinitro-2.3-dimethoxy-toluol durch Reduktion mit Schwefelammonium in Alkohol (MAJIMA, OKAZAKI, *B.* **49**, 1493). — Orangefarbene Krystalle (aus Ligroin). F: 112—113°.

5-Chlor-6-amino-2.3-dioxy-toluol $C_7H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Monosalpetersäureester des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(6.6)-ons-(5) beim Behandeln mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ZINCKE, *A.* **417**, 227). — Farblose Blättchen, die bald grau und zuletzt fast schwarz werden. Schmilzt unscharf zwischen 150° und 160°. Löst sich in Sodalösung und in Alkalien mit brauner Farbe; aus diesen Lösungen werden durch Salzsäure braune Flocken gefällt. — Beim Einleiten von Chlor in eine konz. Salzsäure enthaltende Lösung des Hydrochlorids in Eisessig entsteht ein gelbes Produkt, das beim Behandeln mit überschüssiger Zinnchlorürlösung in heißem Eisessig 5-Chlor-2.3.6-trioxy-toluol liefert. — $C_7H_8O_2NCl + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Die wäßr. Lösung wird durch Ferrichlorid blauviolett und scheidet beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag ab.

[Formel: CH_3; $H_2N \cdot$; $\cdot OH$; $Cl \cdot$; $\cdot OH$]

5-Chlor-6-acetamino-2.3-diacetoxy-toluol $C_{13}H_{14}O_5NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6HCl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Chlor-6-amino-2.3-dioxy-toluols bei schwachem Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **417**, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

5-Chlor-6-diacetylamino-2.3-diacetoxy-toluol $C_{15}H_{16}O_6NCl = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6HCl(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 5-Chlor-6-amino-2.3-dioxy-toluols beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *A.* **417**, 228). — Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin.

2.3-Dioxy-benzylamin $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzylamin beim Erhitzen mit 3 Mol Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] **9**, 936). — $C_7H_9O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giftigkeit und physiologische Wirkung: TIFFENEAU, *C.* **1914** I, 689. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung (D.). — **Hydrojodid.** F: 149° (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

[Formel: $CH_2 \cdot NH_2$; $\cdot OH$; $\cdot OH$]

2.3-Dimethoxy-benzylamin $C_9H_{13}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzaldoxim durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer

Lösung bei 40—50° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 9, 935). — Ölige Flüssigkeit. Kp_{11}: 137°. D°: 1,1243. — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an. — $C_9H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: 205°.

Methyl-[2.3-dimethoxy-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-benzylchlorid mit Methylamin in Benzol im Rohr auf 100—120° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 654). — Kp_{19}: 149°. D°: 1,0699. — Pikrat. F: 170°.

Dimethyl-[2.3-dioxy-benzyl]-amin $C_9H_{13}O_2N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethyl-[2.3-dimethoxy-benzyl]-amin beim Erwärmen mit 3 Mol Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 655). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 165°.

Dimethyl-[2.3-dimethoxy-benzyl]-amin $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dimethoxy-benzylchlorid mit Dimethylamin im Rohr auf 100° bis 120° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 654). — Flüssig. Kp_{14}: 128—129°. D°: 1,0461. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Essigsäure-dimethylamid und 2.3-Dimethoxy-benzylacetat (D.; TIFFENEAU, FUHRER, *Bl.* [4] 15, 171).

Trimethyl-[2.3-dimethoxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}O_2N\cdot I$. F: 179° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 11, 654).

N-Acetyl-2.3-dimethoxy-benzylamin, N-[2.3-Dimethoxy-benzyl]-acetamid $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Dimethoxy-benzylamin beim Erwärmen mit Acetanhydrid (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 9, 935). — Krystalle (aus Benzol). F: 94°. Kp_{10}: 210—211°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

N-Methyl-N-acetyl-2.3-dimethoxy-benzylamin, N-Methyl-N-[2.3-dimethoxy-benzyl]-acetamid $C_{12}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Acetyl-2.3-dimethoxy-benzylamin beim Kochen mit Natrium in Xylol und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methyljodid (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 9, 935). — Bräunliche viscose Flüssigkeit. Kp_{12}: 202—205°. D°: 1,1506. — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Acetanhydrid.

2. *Aminoderivate des 2.5-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3-Chlor-4-amino-2.5-dioxy-toluol, 6-Chlor-5-amino-2-methyl-hydrochinon $C_7H_8O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-5-amino-2-methyl-benzochinon-(1.4) durch Reduktion mit Zinnchlorür (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* 417, 253). — Nadeln. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in 6-Chlor-5-amino-2-methyl-benzochinon-(1.4) über. Die Lösungen in Sodalösung und in Alkalien werden bald braun und geben auf Zusatz von Salzsäure einen braunen amorphen Niederschlag. — $C_7H_8O_2NCl + HCl$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure.

[Strukturformel: CH_3; $\cdot OH$; $HO\cdot$; $\cdot Cl$; NH_2]

3-Chlor-4-acetamino-2.5-diacetoxy-toluol $C_{13}H_{14}O_5NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HCl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-2.5-dioxy-toluol beim Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* 417, 254). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 185°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

3. *Aminoderivate des 3.4-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$.

6-Amino-3.4-dimethoxy-toluol $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy-toluol durch Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure in Alkohol unter Erwärmen (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1135). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 109°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, mäßig löslich in Chloroform. — Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid anfangs eine blaue Färbung und scheidet dann 5-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) ab.

[Strukturformel: CH_3; $\cdot NH_2$; $CH_3\cdot O\cdot$; $O\cdot CH_3$]

6-Acetamino-3.4-dimethoxy-toluol $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-3.4-dimethoxy-toluol beim Erwärmen mit Acetanhydrid (LUFF, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 97, 1135). — Tafeln (aus Wasser). F: 141°.

3.4-Dioxy-benzylamin $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 796*). *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzylamin beim Erwärmen mit 3 Mol Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (DOUETTEAU, *Bl.* [4] 9, 937). — $C_7H_9O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Giftigkeit und physiologische Wirkung: TIFFENEAU, *C.* 1914 I, 689. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung (D.). — Hydrojodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 205° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

[Strukturformel: $CH_2\cdot NH_2$; $\cdot OH$; OH]

4-Oxy-3-methoxy-benzylamin, Vanillylamin $C_8H_{11}O_2N$ = (HO)(CH_3·O)C_6H_3·CH_2·NH_2. *B.* Aus Capsaicin (S. 322) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Methanol im Autoklaven auf 125° (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 1118). Aus Vanillinoxim durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol bei 50—60° (N.). — Nadeln mit 2 H_2O. Schmilzt wasserfrei bei 132—133°. — Wird beim Aufbewahren am Licht gelb. Siedendes Wasser sowie Alkalien bewirken leicht Zersetzung. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). Optisches Verhalten der Krystalle: N.

3.4-Dimethoxy-benzylamin, Veratrylamin $C_9H_{13}O_2N$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·NH_2 *(S. 796)*. *B.* Aus Methylcapsaicin (S. 323) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Methanol im Autoklaven auf 125° (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 1117). — Kp_{12}: 154—158°; D°: 1,143 (DOUETTEAU, *Bl.* [4] **9**, 937). — $C_9H_{13}O_2N$ + HCl. F: 257° (D.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. — Pikrat. F: 169° (D.).

Methyl-[3.4-dioxy-benzyl]-amin $C_8H_{11}O_2N$ = (HO)$_2C_6H_3$·CH_2·NH·CH_3. *B.* Beim Erhitzen von Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-amin mit 3—4 Mol konz. Jodwasserstoffsäure auf 140—150° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 930). — Physiologische Wirkung: T., *Bl.* [4] **9**, 928. — Hydrochlorid. F: 182°. — Hydrojodid. F: 179°.

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-amin $C_{10}H_{15}O_2N$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·NH·CH_3. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-benzylchlorid mit Methylamin im Rohr in alkoh. Lösung (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 930). — Kp_{12}: 135—140°. — Hydrojodid. F: 170—171°.

Dimethyl-[3.4-dioxy-benzyl]-amin $C_9H_{13}O_2N$ = (HO)$_2C_6H_3$·CH_2·N(CH_3)$_2$. *B.* Aus Dimethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-amin beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 140—150° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 931). Aus dem Hydrochlorid des Dimethyl-[3.4-methylendioxy-benzyl]-amins (Syst. No. 2913) beim Erwärmen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Wasser (T.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 183°.

Dimethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-amin $C_{11}H_{17}O_2N$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·N(CH_3)$_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Dimethoxy-benzylchlorid mit Dimethylamin in Benzol (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 931). — Flüssigkeit. Kp_{760}: 236—239°; Kp_{12}: 132—137°. D°: 1,0578. — Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid Essigsäure-dimethylamid und 3.4-Dimethoxy-benzylacetat, beim Behandeln mit Benzoesäureanhydrid N.N-Dimethyl-benzamid und 3.4-Dimethoxy-benzylbenzoat (T.; T., FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 171). — Hydrojodid. F: 174° (T.).

Trimethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_3N$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·N(CH_3)$_3$·OH. — Jodid $C_{12}H_{20}O_2N$·I. F: 179° (TIFFENEAU, *Bl.* [4] **9**, 931).

[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-β-phenäthylamin $C_{16}H_{19}O_2N$ = (HO)(CH_3·O)C_6H_3·CH_2·NH·CH_2·CH_2·C_6H_5. *B.* Durch Reduktion von [4-Oxy-3-methoxy-benzal]-β-phenäthylamin mit Natrium in Alkohol (SHEPARD, TICKNOR, *Am. Soc.* **38**, 386). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°. — $C_{16}H_{19}O_2N$ + HCl. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 180°.

N-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-4-oxy-β-phenäthylamin $C_{17}H_{21}O_3N$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·NH·CH_2·CH_2·C_6H_4·OH. *B.* Aus N-[3.4-Dimethoxy-benzal]-4-oxy-β-phenäthylamin durch Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 259874; *C.* **1913** I, 1944; *Frdl.* **11**, 1012). — F: 118°. Leicht löslich in Äther und Chloroform sowie in heißem Alkohol und Benzol. — Hydrochlorid. F: 215°.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-acetamid, Essigsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{10}H_{13}O_3N$ = (HO)(CH_3·O)C_6H_3·CH_2·NH·CO·CH_3. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf 130° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit kalter alkoholischer Kalilauge (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2121). — Monokline Krystalle (aus Benzol). F: 84—85° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther. Besitzt keinen brennenden Geschmack.

N-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-chloracetamid $C_{11}H_{14}O_3NCl$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CH_2·NH·CO·CH_2Cl. Zur Konstitution vgl. JONES, PYMAN, *Soc.* **127**, 2589. — *B.* Aus N-[3.4-Dioxy-benzyl]-chloracetamid beim Behandeln mit Dimethylsulfat in Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 692). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 117—117,5° (korr.). Löslich in Chloroform, weniger löslich in Benzol. — Gibt mit Schwefelsäure eine schwach gelbliche Färbung. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

N-[3.4-Diacetoxy-benzyl]-chloracetamid $C_{13}H_{14}O_5NCl$ = (CH_3·CO·O)$_2C_6H_3$·CH_2·NH·CO·CH_2Cl. *B.* Aus N-[3.4-Dioxy-benzyl]-chloracetamid beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 691). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86,5—87,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-propionamid, Propionsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{11}H_{15}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin und Propionylchlorid in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2122). — Rhombische Krystalle (aus Benzol). F: 108—110° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Löslich in Wasser, Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in Äther. Die wäßr. Lösung besitzt einen schwach brennenden Geschmack.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-butyramid, Buttersäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{12}H_{17}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin beim Erwärmen mit Butyrylchlorid in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2123). — Krystalle (aus Äther). F: 68—70° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Leicht löslich in Chloroform, mäßig löslich in Äther und Wasser. Besitzt einen etwas brennenden Geschmack.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-isobutyramid, Isobuttersäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{12}H_{17}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin und Isobuttersäureanhydrid (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2123). — Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118—120°. Optisches Verhalten der Krystalle: N. Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, mäßig löslich in Wasser. Besitzt einen schwach brennenden Geschmack.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-önanthsäureamid, Önanthsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{15}H_{23}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthsäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2124). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 59—61° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Schmeckt stark brennend.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-caprylsäureamid, Caprylsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{16}H_{25}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin und Caprylsäurechlorid in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2124). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 41—43° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Schmeckt stark brennend und verursacht Niesen und Husten.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-pelargonsäureamid, Pelargonsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{17}H_{27}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin und Pelargonsäurechlorid in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2125). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Erweicht von 47° an und ist bei 52° geschmolzen. Optisches Verhalten der Krystalle: N. Löslich in Äther und Chloroform, wenig löslich in heißem Petroläther. Schmeckt stark brennend.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-caprinsäureamid, Caprinsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{18}H_{29}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Caprinsäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2125). — Krystalle (aus Petroläther). F: 59—60°. Optisches Verhalten der Krystalle: N. Löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Petroläther und Wasser. Schmeckt stark brennend; die gepulverte Substanz bewirkt Niesen und Husten.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-undecylsäureamid, Undecylsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{19}H_{31}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$. *B.* Aus Undecylsäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2126; vgl. dazu OTT, ZIMMERMANN, *A.* **425**, 324; KOBAYASHI, *C.* **1928** I, 1028). — Krystalle (aus Petroläther + Äther). F: 54—56° (N.), 73—74° (K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht in Äther (N.). Besitzt brennenden Geschmack (N., K.).

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-laurinsäureamid, Laurinsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{20}H_{33}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$. *B.* Aus Laurinsäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2126). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 60—61° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. Schmeckt brennend.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-crotonsäureamid, Crotonsäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{12}H_{15}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH_3$. *B.* Aus Crotonsäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, *Am. Soc.* **41**, 2127). — Krystalle (aus Benzol). F: 119—120° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Löslich in Chloroform, mäßig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther und Benzol. Schmeckt schwach brennend.

7-Methyl-octen-(5)-carbonsäure-(1)-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid], Capsaicin $C_{18}H_{27}O_3N$ = $(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2$ [1]. Zur Konstitution vgl. NELSON, *Am. Soc.* **41**, 1121; **42**, 597; N., DAWSON, *Am. Soc.* **45**, 2179; SPÄTH, DARLING, *B.* **63**, 737. — *V.* In den Früchten von Capsicum-Arten (THRESH, *J.* **1876**, 958; MICKO,

[1]) Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über Capsaicin bis 1. I. 1920.

C. 1899 I, 1297; N., C. 1911 I, 42). — Über die Gewinnung von Capsaicin durch Extraktion von gepulverten Capsicum-Früchten mit Alkohol oder Äther vgl. TH., J. 1878, 958; M., C. 1899 I, 293; LAPWORTH, ROYLE, Soc. 115, 1111. — Krystalle (aus verd. Alkohol, aus Petroläther oder aus Petroläther + Äther). Optisches Verhalten der Krystalle: N., Am. Soc. 41, 1116. F: 64—65° (L., R.; SP., D.), 65° (N.). Läßt sich im Hochvakuum bei einer Außentemperatur von 210—220° destillieren (SP., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser (M., C. 1899 I, 294). Schwer löslich in konz. Salzsäure (L., R.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: M., C. 1899 I, 294. Wenig flüchtig mit Wasserdampf (M., C. 1899 I, 294). — Einw. von Natrium in siedendem Alkohol: L., R., Soc. 115, 1114. Capsaicin liefert beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure im Autoklaven auf 125° 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin (N., Am. Soc. 41, 1118). Beim Erhitzen von Capsaicin mit 25%iger Natronlauge im Autoklaven auf 180° entsteht neben anderen Produkten 7-Methyl-octen-(5)-carbonsäure-(1) (im Ergw. Bd. II, S. 195 als Carbonsäure $C_{10}H_{18}O_2$ aus Capsaicin abgehandelt) (N., Am. Soc. 41, 1120). — Capsaicin bewirkt Hustenreiz (M., C. 1899 I, 294). Der Dampf riecht äußerst stechend (TH., J. 1876, 894; M., C. 1899 I, 294). Capsaicin erzeugt auf der Zunge starkes Brennen; 1 Tl. Capsaicin in 100000 Tln. Lösungsmitteln zeigt noch diese Wirkung (M., C. 1899 I, 294; N., C. 1911 I, 42). — Eine mit überschüssigem Platintetrachlorid versetzte alkoh. Lösung von Capsaicin, die der freien Verdunstung überlassen wird, riecht nach Vanillin (M., C. 1899 I, 294). Eine Lösung in konz. Schwefelsäure, die mit einer Spur Rohrzucker versetzt ist, wird nach einigen Stunden violett (M., C. 1899 I, 1297).

7-Methyl-octen-(5)-carbonsäure-(1)-[3.4-dimethoxy-benzylamid], Methylcapsaicin $C_{19}H_{29}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Capsaicin beim Behandeln mit Dimethylsulfat in wäßr. Natronlauge (NELSON, Am. Soc. 41, 1116) oder in methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge (LAPWORTH, ROYLE, Soc. 115, 1113). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74° (L., R.), 77—78° (N.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, unlöslich in Wasser (L., R.). — Beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure im Autoklaven auf 125° erhält man 3.4-Dimethoxy-benzylamin (N.) und 7-Methyl-octen-(5)-carbonsäure-(1) bezw. ihren Methylester (SPÄTH, DARLING, B. 63, 742). — Der Geschmack des Methylcapsaicins ist weniger brennend als der des Capsaicins (L., R.; N.).

7-Methyl-octen-(5)-carbonsäure-(1)-[3-methoxy-4-benzoyloxy-benzylamid], Benzoylcapsaicin $C_{25}H_{31}O_4N = (C_6H_5\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_4\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Capsaicin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICKO, C. 1899 I, 294). — Nadeln. F: 74°.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-undecylensäureamid, Undecylensäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid] $C_{19}H_{29}O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_8\cdot CH{:}CH_2$. B. Aus Undecylensäurechlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, Am. Soc. 41, 2127). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53—55° (korr.). Optisches Verhalten der Krystalle: N. Schmeckt brennend; der Staub bewirkt Husten und Niesen.

N-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-benzamid, Benzoesäure-[4-oxy-3-methoxy-benzylamid], N-Vanillyl-benzamid $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 797)*. B. Aus Benzoylchlorid und 4-Oxy-3-methoxy-benzylamin in Äther (NELSON, Am. Soc. 41, 2128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—142°. Optisches Verhalten der Krystalle: N. Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform. Schmeckt schwach brennend.

Triacetylderivat des 6-Amino-3.4-dioxy-benzylamins $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (CH_3\cdot CO)_3C_7H_7O_2N_2$. B. Aus dem Hydrochlorid des 6-Amino-3.4-methylendioxy-benzylamins (Syst. No. 2931) beim Behandeln mit Acetanhydrid in Wasser (WILKENDORF, B. 52, 610). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200—201°. Läßt sich unter 15—20 mm Druck unzersetzt destillieren.

5. *Aminoderivate des 3.5-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Amino-3.5-dioxy-toluol, β-Aminoorcin $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 797)*. Blättchen (aus Essigester). Beginnt oberhalb 160° sich dunkel zu färben und zersetzt sich bei 188—190° (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, B. 45, 306). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Essigester, Methanol und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Die wäßrige und die alkoholische Lösung oxydieren sich an der Luft. Das Hydrochlorid liefert bei der Oxydation mit verd. Chromschwefelsäure 5-Chlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4).

(Strukturformel: CH_3; $\cdot NH_2$; $HO\cdot$; $\cdot OH$)

4.6.4'.6' - Tetramethoxy - 2.2' - dimethyl - diphenylamin $C_{18}H_{23}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2 \cdot C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt die aus Orcindimethyläther, Eisessig und Salpetersäure erhaltene Lösung mit Eis, verdünnt mit Wasser und reduziert mit einer wäßr. Lösung von $NaHSO_3$ und schwefliger Säure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1488). — Krystalle (aus Methanol). F: 106°. — Die äther. Lösung färbt sich beim Schütteln mit Bleidioxyd violett.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_8NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Orcindimethyläther mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 5—10° und Zufügen von Überchlorsäure zu dem mit Eiswasser verd. Reaktionsgemisch (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1487). — Dunkelviolettbraune Nadeln mit 1 H_2O (aus Aceton). Zersetzt sich bei 121°. — Löst sich in Aceton mit grüner Farbe; beim Schütteln der Lösung mit Kaliumcarbonat schlägt die Farbe in Rot um; Wasser scheidet aus dieser Lösung eine orangerote krystallisierte Verbindung ab.

CH_3 CH_3 / $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 - N(:O):C_6H_2:O < {CH_3 \atop ClO_4}$ / $O \cdot CH_3$ $O \cdot CH_3$

N-Nitroso-4.6.4'.6'-tetramethoxy-2.2'-dimethyl-diphenylamin, 4.6.4'.6'-Tetramethoxy-2.2'-dimethyl-diphenylnitrosamin $C_{18}H_{22}O_5N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot N(NO) \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetramethoxy-2.2'-dimethyl-diphenylamin beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1488). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 186°.

6-Chlor-2-amino-3.5-dioxy-toluol $C_7H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6HCl(OH)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlornitrosoorcin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 612) beim Behandeln mit Zinnchlorür in absol. Alkohol unter Kühlung (HENRICH, TAUBERT, BIRKNER, *B.* **45**, 312). — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit verd. Chromschwefelsäure 3-Chlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird in wäßr. Lösung an der Luft leicht oxydiert.

Verbindung $C_{17}H_{18}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Orcindimethyläther mit konz. Salpetersäure und Eisessig in der Kälte, Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser und längeren Aufbewahren dieser Lösung (K., H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* **52**, 1488). — Rote Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Zersetzt sich, vorsichtig erhitzt, bei 150°; sonst findet beim Erhitzen Verpuffung statt. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Wird bei Einw. von konz. Salzsäure grün.

CH_3 CH_3 / $CH_3 \cdot O \cdot C_6H - N(:O):C_6H_2:O(?)$ / O_2N $O \cdot CH_3$ $O \cdot CH_3$

6. *Aminoderivate des 3.1¹-Dioxy-toluols (3-Oxy-benzylalkohols)* $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Dimethylamino-3-methoxy-benzylalkohol $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-o-anisidin bei Einw. von Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 1105). — Gelbe Flüssigkeit. Kp_{17}: 173—175°. — Verhalten bei tagelangem Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure: v. B. — Chloroplatinat. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Rotgelbe Nadeln. F: 154°. Schwer löslich in Alkohol.

$CH_2 \cdot OH$ / C_6H_3 / $O \cdot CH_3$ / $N(CH_3)_2$

Trimethyl-[2-methoxy-4-oxymethyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{18}O_2N \cdot I$. F: 155—156° (v. BRAUN, *B.* **49**, 1106). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Bis-[4-amino-3-methoxy-benzyl]-sulfon $C_{16}H_{20}O_4N_2S = [H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus o-Anisidin beim Behandeln mit Formaldehyd und Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in Gegenwart von Salzsäure (BINZ, LIMPACH, JANSSEN, *B.* **48**, 1075). — Schwach gelbgrüne Prismen (aus Benzol). F: 184—185°. Leicht löslich in verd. Säure.

3. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate des 3.4-Dioxy-1-äthyl-benzols* $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4-Oxy-3-methoxy-α-phenäthylamin $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-acetophenon-oxim bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Methanol (MOORE, *Soc.* **99**, 417). — Prismen. F: 158°. Ist in Lösung wenig beständig. — $C_9H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$CH(CH_3) \cdot NH_2$ / C_6H_3 / $O \cdot CH_3$ / OH

N-Benzoyl-4-oxy-3-methoxy-α-phenäthylamin $C_{16}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-3-methoxy-4-benzoyloxy-α-phenäthylamin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (MOORE, *Soc.* **99**, 418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

N-Benzoyl-3-methoxy-4-benzoyloxy-α-phenäthylamin $C_{23}H_{21}O_4N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-α-phenäthylamin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MOORE, *Soc.* **99**, 418). — Tafeln (aus Alkohol). F: 178°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge N-Benzoyl-4-oxy-3-methoxy-α-phenäthylamin.

3.4-Dioxy-β-phenäthylamin $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-β-phenäthylamin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,69) im Kohlensäurestrom (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 196) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° (ROSENMUND, M., J., D. R. P. 247906; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **11**, 1014) oder auf 170° (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2257) oder mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 130° (B., E.). Beim Erhitzen von α-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure über den Schmelzpunkt (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 275443; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 767). — Physiologische Wirkung: B., DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol), Krystalle (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei etwa 220° (M., J.); F: 240—241° (Zers.) (B., E.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton (M., J.). Die verdünnte wäßrige Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid grün (M., J.; B., E.). — $C_8H_{11}O_2N + HBr$. Tafeln. F: 212° (B., E.). Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ / ·OH / OH

3.4-Dimethoxy-β-phenäthylamin, Homoveratrylamin $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 800)*. *B.* Aus dem Oxim des Homoveratrumaldehyds (Ergw. Bd. VII bis VIII, S. 619) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Eisessig (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* **43**, 196; ROSENMUND, M., J., D. R. P. 247906; *C.* **1912** II, 214; *Frdl.* **11**, 1014). — Gelbliches Öl. Kp_{15}: 188° (M., J.; R., M., J.). — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 154—155° (M., J.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

N-Methyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin $C_9H_{13}O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 170—175° (PYMAN, *Soc.* **97**, 272). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und anderen Lösungsmitteln. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; P., *Soc.* **97**, 266. — Die wäßr. Lösungen der Salze geben mit Ferrichlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung in Orangebraun umschlägt (P., *Soc.* **97**, 272). — $C_9H_{13}O_2N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 179—180° (korr.) (P.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_9H_{13}O_2N + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser). F: 289—290° (korr.) (P.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $2C_9H_{13}O_2N + C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 194—195° (korr.) (P.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trimethyl-[3.4-dioxy-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Chlorid $C_{11}H_{18}O_2N \cdot Cl$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-β-phenäthylamin beim Behandeln mit Methyljodid, Umsetzen des Jodids mit Silberchlorid und Verseifen des Chlorids durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2258). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 201°. Physiologische Wirkung: B., DALE, *C.* **1911** I, 28.

N-Äthyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{15}O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (PYMAN, *Soc.* **97**, 274). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 177—178° (korr.) (P.).

N-Propyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamin $C_{11}H_{17}O_2N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-tetrahydro-isochinolin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 175° (PYMAN, *Soc.* **97**, 275). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 184—185° (korr.) (P.).

N-Methyl-N-acetyl-3.4-diacetoxy-β-phenäthylamin $C_{15}H_{19}O_5N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des N-Methyl-3.4-dioxy-β-phenäthylamins beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PYMAN, *Soc.* **97**, 273). — Tafeln (aus Alkohol). F: 113—114° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser. Sehr wenig löslich in verd. Säuren. — Löst sich in wäßr. Ammoniak mit grüngelber, in Natronlauge mit roter Farbe.

2. *Aminoderivate des 3.5-Dioxy-1-äthyl-benzols* $C_8H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Phenylessigsäure-[2.5-dimethoxy-β-phenäthylamid] $C_{18}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-[3.5-Dimethoxy-phenyl]-propionsäureamid beim Erhitzen mit

$CH_3 \cdot O \cdot$ ⟨ ⟩ $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ / $O \cdot CH_3$

Natriumhypochlorit auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Phenacetylchlorid in Gegenwart von Alkali (SALWAY, *Soc.* **99**, 1322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Xylol und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure 6.8-Dimethoxy-1-benzyl-3.4-dihydro-isochinolin.

2(oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-β-phenäthylamin $C_{10}H_{14}O_2NCl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-[3.5-Dimethoxy-phenyl]-propionsäureamid beim Erwärmen mit einem großen Überschuß von Natriumhypochlorit (SALWAY, *Soc.* **99**, 1323). — Liefert bei der Oxydation 2 (oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-benzoesäure. — $C_{10}H_{14}O_2NCl + HCl$. Nadeln. F: 188°.

Phenylessigsäure-[2(oder 4)-chlor-3.5-dimethoxy-β-phenäthylamid] $C_{18}H_{20}O_3NCl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2Cl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 2 (oder 4)-Chlor-3.5-dimethoxy-β-phenäthylamins beim Behandeln mit Phenacetylchlorid in Gegenwart von Alkali (SALWAY, *Soc.* **99**, 1323). — F: 106°.

3. *Aminoderivate des 4.1¹-Dioxy-1-äthyl-benzols (Methyl-[4-oxy-phenyl]-carbinols)* $C_8H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

Aminomethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol $C_8H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 801)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid des ω-Amino-4-oxy-acetophenons beim Behandeln mit Wasserstoff in Wasser bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 193). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (unter Gelbfärbung) (M., TH.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28. — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Krystallines Pulver (aus Alkohol + Äther). F: 172° (Zers.) (M., TH.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aceton und Essigester. Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung.

Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_9H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des ω-Amino-4-methoxy-acetophenons beim Behandeln mit Wasserstoff in Wasser bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 190). Man kondensiert Anisaldehyd mit Nitromethan in Gegenwart von Natriummethylat, zersetzt das erhaltene Produkt mit Essigsäure oder Ameisensäure und reduziert das Reaktionsprodukt mit Natriumamalgam (ROSENMUND, *B.* **46**, 1047; D. R. P. 244321; *C.* **1912** I, 961; *Frdl.* **10**, 1236). Aus Anisaldehydcyanhydrin beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 433). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin) (J., H.). — Bei Einw. von Pikrinsäure und von Platinchlorwasserstoffsäure entstehen gelbe Salze (M., TH.). — $C_9H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 171—172° (R.); sintert bei 168° und zersetzt sich bei 202° (M., TH.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Aceton (R.; M., TH.), unlöslich in Essigester und Chloroform (M., TH.).

Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol-methyläther $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Nitro-4-methoxy-styrol in Methanol beim Behandeln mit Natriummethylat oder mit Kalilauge, Ansäuern mit Essigsäure und Reduzieren des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam (ROSENMUND, *B.* **46**, 1047; D. R. P. 244321; *C.* **1912** I, 961; *Frdl.* **10**, 1236). — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln (aus wäßr. Aceton). Schmilzt bei 165—166,5° und zersetzt sich bei 186—187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton.

Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol-äthyläther $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus β-Nitro-4-methoxy-styrol beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge, Ansäuern mit Essigsäure und Reduzieren des Reaktionsproduktes mit Natriumamalgam (ROSENMUND, *B.* **46**, 1046). — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 173—175°; zersetzt sich bei 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton.

Benzaminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°.

Acetat des Benzaminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinols $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

Benzaminomethyl-[4-benzoyloxy-phenyl]-carbinol $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 801)*. Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 215° (MANNICH, THIELE, *Ar.* **253**, 194).

Acetat des Benzaminomethyl-[4-benzoyloxy-phenyl]-carbinols $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaminomethyl-[4-benzoyloxy-phenyl]-carbinol beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 194). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei etwa 155° und ist bei 170° vollständig geschmolzen.

Carbäthoxyaminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinols beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumdicarbonat (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 192). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95°.

Ureidomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinols beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wenig Wasser (MANNICH, THIELE, *Ar.* 253, 192). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°.

4. ***Aminoderivat eines Dioxy-1.3-dimethyl-benzols*** $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$.

x-Amino-x.x-dioxy-1.3-dimethyl-benzol $C_8H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H(CH_3)_2(OH)_2$ *(S. 801)*. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 2.4.6-Triamino-1.3-dimethyl-5-tert.-butyl-benzol mit Wasser im Kohlensäure-Strom, neben 2.4-Dimethyl-phloroglucin (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 584).

x-Acetamino-x.x-diacetoxy-1.3-dimethyl-benzol $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus x-Amino-x.x-dioxy-1.3-dimethyl-benzol durch Acetylierung (HERZIG, WENZEL, *M.* 37, 584). — Krystalle (aus Äther). F: 113—114°.

4. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate des 3.4-Dioxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

1²-Amino-3.4-dioxy-1-propyl-benzol, β-Amino-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-isopropylamin $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,69) im Kohlensäure-Strom (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* 43, 194; ROSENMUND, M., J., D. R. P. 247906; *C.* 1912 II, 214; *Frdl.* 11, 1015). — $C_9H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 190—192°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther. Die Lösungen geben mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

$CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ · OH · OH (Strukturformel)

1²-Amino-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol, β-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-isopropylamin $C_{11}H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-ketoxim durch Reduktion mit 3%igem Natriumamalgam in Essigsäure (MANNICH, JACOBSOHN, *B.* 43, 193; ROSENMUND, MA., J., D. R. P. 247906; *C.* 1912 II, 214; *Frdl.* 11, 1014). Aus Eugenolmethyläther beim Behandeln mit Bromwasserstoff in Wasser bei 0° und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Ammoniak (MERCK, D. R. P. 274350; *C.* 1914 I, 2079; *Frdl.* 12, 768). — Öl. $Kp_{5,5}$: 141—142° (ME.); Kp_{20}: 166—168° (R., MA., J.). — $C_{11}H_{17}O_2N + HCl$. F: 148° (R., MA., J.), 150—151° (ME.).

Trimethyl-[β-(3.4-dioxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{20}O_2N \cdot I$. *B.* Aus Trimethyl-[β-(3.4-dimethoxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumjodid beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (ROSENMUND, *B.* 43, 3417). Prismen (aus Alkohol). F: 190°.

Trimethyl-[β-(3.4-dimethoxy-phenyl)-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{24}O_2N \cdot I$. *B.* Aus β-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-isopropylamin beim Behandeln mit 3 Mol Methyljodid in alkoh. Kalilauge (ROSENMUND, *B.* 43, 3416). F: 187°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Spaltet bei schnellem Erhitzen Trimethylamin ab; sublimiert bei langsamem Erhitzen.

2. ***Aminoderivate des 1¹.1³-Dioxy-1-propyl-benzols*** $C_9H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$.

1²-Dimethylamino-1¹-oxy-1³-methoxy-1-propyl-benzol, Dimethyl-[β-oxy-β'-methoxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹-oxy-1³-methoxy-1-propyl-benzol beim Erhitzen mit Dimethylamin in Benzol im Rohr auf 100° (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 352). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 76°. Kp_{12}: 152—153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol

und Aceton, sehr wenig in Petroläther. — Physiologische Wirkung: B., *C.* **1918** II, 271. — Hydrochlorid. F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Hydrojodid. F: 102—103°. — Pikrat. F: 152—153°.

1²-Dimethylamino-1¹.1³-dimethoxy-1-propyl-benzol, Dimethyl-[β.β'-dimethoxy-β-phenyl-isopropyl]-amin $C_{13}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1²-Jod-1¹.1³-dimethoxy-1-propyl-benzol beim Erhitzen mit Dimethylamin in Benzol auf 130° (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 357). — Kp_{11}: 132—133°.

1²-Dimethylamino-1³-methoxy-1¹-benzoyloxy-1-propyl-benzol $C_{19}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. — Hydrochlorid. Blättchen von bitterem Geschmack. F: 118° (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 353). Physiologische Wirkung: B., *Bl.* [4] 13, 353; *C.* **1913** II, 271.

Trimethyl-[β-oxy-β'-methoxy-β-phenyl-isopropyl]-ammoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{22}O_2N \cdot I$. F: 160° (BEAUFOUR, *Bl.* [4] 13, 353).

5. Aminoderivat des 3.4-Dioxy-1-tetradecyl-benzols $C_{20}H_{34}O_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$.

1¹-Amino-3.4-dimethoxy-1-tetradecyl-benzol, α-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-tetradecan $C_{22}H_{39}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Tridecyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-ketoxim in Äther mit Aluminiumamalgam und wenig Wasser (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4091). — $C_{22}H_{39}O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 199°. — Phosphat. Leicht löslich in Alkohol.

$CH(NH_2) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ / $\cdot O \cdot CH_3$ / $O \cdot CH_3$

6. Aminoderivate des 2.3-Dioxy-1-pentadecyl-benzols („Hydrourushiols") $C_{21}H_{36}O_2 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$.

x-Amino-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol, „Amino-hydrourushiol-dimethyläther" $C_{23}H_{41}O_2N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_{21}H_{33} \cdot NH_2$. *B.* Aus x-Nitro-2.3-dimethoxy-1-pentadecylbenzol in Äther beim Behandeln mit Zinkstaub in Eisessig (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4085). — Purpurfarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 65—66,5°. — $C_{23}H_{41}O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°. Färbt sich beim Aufbewahren bläulichgrau. — $2C_{23}H_{41}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: ca. 178°.

x-Acetamino-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol $C_{25}H_{43}O_3N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_{21}H_{33} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von x-Amino-2.3-dimethoxy-1-pentadecyl-benzol mit Acetanhydrid (MAJIMA, NAKAMURA, *B.* **46**, 4086). — Krystalle (aus Methanol). F: 66—67°. — Färbt sich beim Aufbewahren bläulich-purpurrot.

b) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. *Aminoderivat des 1.2-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

Benzochinon-(1.4)-mono-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)-imid] $C_{16}H_{11}O_3N$ = $O:C_6H_4:N \cdot C_{10}H_5(OH)_2$. Vgl. 4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2), S. 145.

2. *Aminoderivate des 1.3-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

4-Amino-1.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitro-phenylschwefelchlorid und α-Naphthylamin in siedendem Eisessig (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 81). — Braunrotes Krystallpulver (aus Eisessig oder Benzol). F: 194°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

$S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / $\cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ / NH_2

4-Amino-1.3-bis-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{22}H_{15}O_4N_3S_2$ = $H_2N \cdot C_{10}H_5(S \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin und p-Nitrophenylschwefelchlorid in warmem Chloroform (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 21). — Goldglänzende Nädelchen (aus Eisessig). F: 171°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol. — Die diazotierte Verbindung gibt mit β-Naphthol einen dunkelroten Farbstoff.

4-Amino-1.3-bis-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin $C_{24}H_{19}O_4N_3S_2 = H_2N\cdot C_{10}H_5[S\cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)]_2$. *B.* Beim Kochen von S-[2-Nitro-4-methyl-phenyl]-N-α-naphthyl-thiohydroxylamin oder α-Naphthylamin mit 2-Nitro-4-methyl-phenylschwefelchlorid in Eisessig (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 121). — Existiert in 2 Formen: Höherschmelzende Form. Olivgrüne Nadeln (aus Eisessig). F: 174°. — Niedrigerschmelzende Form. Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 137°. — Die niedrigerschmelzende Form geht beim Kochen mit Alkohol, Fällen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Eisessig in die höherschmelzende Form über; die höherschmelzende Form geht beim Umkrystallisieren zuweilen in die niedrigerschmelzende Form über; beide Formen lassen sich durch Impfen der Lösungen in Eisessig ineinander überführen. Beide Formen sind löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwer löslich in Benzin, Alkohol und Äther; die höherschmelzende Form ist etwas weniger löslich als die niedrigerschmelzende Form. — Die diazotierte Verbindung gibt mit β-Naphthol einen roten Farbstoff.

4-Amino-1.3-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin $C_{30}H_{19}NCl_2S_2 = H_2N\cdot C_{10}H_5(S\cdot C_{10}H_6Cl)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus [1-Chlor-naphthyl-(2)]-schwefelchlorid und α-Naphthylamin in heißem Eisessig (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 762). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85—87°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, weniger löslich in Alkohol. — Die diazotierte Verbindung gibt mit β-Naphthol einen roten Farbstoff.

4-Acetamino-1.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{24}H_{17}O_5N_3S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(S\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.3-bis-[2-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FARR, *A.* **391**, 82). — Hellgelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 214—215°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol.

4-Acetamino-1.3-bis-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin $C_{26}H_{21}O_5N_3S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5[S\cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)]_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.3-bis-[2-nitro-4-methyl-phenylmercapto]-naphthalin, Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (ZINCKE, RÖSE, *A.* **406**, 122). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

4-Acetamino-1.3-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin $C_{32}H_{21}ONCl_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(S\cdot C_{10}H_6Cl)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.3-bis-[1-chlor-naphthyl-(2)-mercapto]-naphthalin, Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, EISMAYER, *B.* **51**, 763). — Nadeln (aus Eisessig). F: 144—145°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

4-Diacetylamino-1.3-bis-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin $C_{26}H_{19}O_6N_3S_2 = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_{10}H_5(S\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus 4-Amino-1.3-bis-[4-nitro-phenylmercapto]-naphthalin, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, LENHARDT, *A.* **400**, 22). — Hellgelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 181°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Benzin.

3. *Aminoderivate des 1.5-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

2-Amino-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitroso-1.5-dioxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 633) bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in siedendem Benzol oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 262). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol (F., B.). — Färbt sich, besonders in feuchtem Zustand, am Licht unter Verharzung (F., B.). — Verwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D.R.P. 291008; *C.* **1916** I, 813; *Frdl.* **12**, 549. — Die verd. Lösung des Hydrochlorids gibt mit Ferrichlorid eine rotviolette, dann rotbraune Lösung unter Abscheidung tiefroter Nadeln; diese Reaktion findet auch in stark saurer Lösung statt (F., B.). — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Graue Nadeln oder Prismen (aus 20%iger Salzsäure). Leicht löslich in Wasser (F., B.). — Zinndoppelsalz. Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure (F., B.).

(Formel: OH, ·NH₂, OH)

2-Amino-1-oxy-5-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_{10}H_5(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus 2-Nitroso-1-oxy-5-methoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 633) durch Reduktion mit Phenylhydrazin in siedendem trocknem Benzol (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 18). — Blättchen (aus Benzol). F: 158° (Zers.). Die feuchte Base färbt sich an der Luft grün. — Gibt mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung eine rote Färbung und einen rotbraunen Niederschlag.

4-Amino-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-1.5-dioxy-naphthalin bei der Reduktion mit Zinnchlorür und siedender konzentrierter Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 263). — Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid in neutraler wäßriger Lösung eine rote Färbung, die bald in Braungelb übergeht; in saurer Lösung erhält man eine gelbe Färbung unter Abscheidung gelber Nadeln. — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Fast farblose Nadeln (aus Salzsäure).

(Formel: OH, OH NH₂)

4.8-Diamino-1.5-dioxy-naphthalin $C_{10}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 805)*. Konstitution nach DIMROTH, RUCK, *A.* **446**, 123. — Verwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D.R.P. 285769, 286339; *C.* **1915** II, 291, 506; *Frdl.* **12**, 548, 549.

4. ***Aminoderivate des 1.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

2-Amino-1.6-dioxy-naphthalin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 634) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 5). — Die freie Base ist sehr unbeständig. — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. Färbt sich am Licht grünlich oder rötlich.

2-Acetamino-1.6-diacetoxy-naphthalin $C_{16}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-1.6-dioxy-naphthalin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 5). Beim Kochen von 2-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin mit Zinkstaub in Acetanhydrid und etwas Eisessig (F., B.). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 150°.

4-Amino-1.6-dioxy-naphthalin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitroso-1.6-dioxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 638) (O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **94**, 7) oder 4-Benzolazo-1.6-dioxy-naphthalin (F., B., *J. pr.* [2] **94**, 10) mit Zinnchlorür und Salzsäure. — Die freie Base oxydiert sich sehr leicht. Das Zinndoppelsalz gibt bei der Oxydation mit sehr verd. Ferrichlorid-Lösung 6-Oxy-naphthochinon-(1.4). — Zinndoppelsalz. Krystalle. Färbt sich leicht rötlich.

5. ***Aminoderivate des 2.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

1-Amino-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 806)*. *B.* Durch Reduktion von 1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin (DIMROTH, KERKOVIUS, *A.* **399**, 42). — Verwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D.R.P. 286339; *C.* **1915** II, 506; *Frdl.* **12**, 549.

1-Amino-2-oxy-7-methoxy-naphthalin $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_5(OH)(O \cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Nitroso-2-oxy-7-methoxy-naphthalin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 634) und Phenylhydrazin in Benzol + Ligroin (O. FISCHER, HAMMERSCHMIDT, *J. pr.* [2] **94**, 26). — Fast farblose Blättchen (aus Methanol + Petroläther). F: 170°. Ist sehr empfindlich gegen Licht, besonders in Lösung. Die alkalische hellgelbe Lösung wird rasch dunkel; die Lösung in Salzsäure wird rot und gibt mit Ferrichlorid einen dunkelroten Niederschlag.

1-Amino-2.7-dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2.7-dimethoxy-naphthalin bei Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 36). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 82—83°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, schwer in Ligroin und Wasser. — Färbt sich am Licht violett. Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine blaue Färbung. — $C_{12}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 152°.

1-Acetamino-2.7-dimethoxy-naphthalin $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-2.7-dimethoxy-naphthalin mit Acetanhydrid (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 37). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179—180°. — Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen erst grün, dann violett.

1-Benzamino-2.7-dimethoxy-naphthalin $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Amino-2.7-dimethoxy-naphthalin und Benzoylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 37). — Nadeln (aus Benzol). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt beim Erwärmen ähnliche Färbungen wie die Acetylverbindung.

1.8-Diamino-2.7-dioxy-naphthalin $C_{10}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 806)*. Verwendung zum Färben von Pelzen: Höchster Farbw., D.R.P. 285769; *C.* **1915** II, 291; *Frdl.* **12**, 548.

1.8-Diamino-2.7-dimethoxy-naphthalin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-2.7-dimethoxy-naphthalin beim Erwärmen mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, KERN, *J. pr.* [2] **94**, 45). — Nadeln oder Prismen. F: 115°. Sehr leicht löslich in Äther, weniger löslich in Petroläther. — Ist sehr unbeständig; färbt sich in Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien rasch rot. Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid in Wasser eine schwarzbraune Färbung. — $C_{12}H_{14}O_2N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Ziemlich schwer löslich. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser unter Rotfärbung. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

c) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate des 2.2'-Dioxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Diamino-2.2'-bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-diphenyl, 2.2'-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-benzidin] $C_{28}H_{30}O_4N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Bis-[6-methyl-amino-3-methyl-phenylsulfon]-azoxybenzol mit Zinnchlorür in Eisessig + Salzsäure (WITT, TRUTTWIN, *B.* **47**, 2789, 2794). — Krystalle (aus Xylol und Alkohol). F: 213°. — Färbt sich in trocknem Zustande und in Lösungen an der Luft infolge von Oxydation rot. Die diazotierte Verbindung gibt beim Erwärmen mit Kupfersulfat in verd. Alkohol 2.2'-Bis-[6-methylamino-3-methyl-phenylsulfon]-diphenyl (S. 221), beim Kuppeln mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) einen violetten Farbstoff.

$$\left[\begin{array}{c} H_2N\cdot C_6H_3- \\ CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2 \end{array}\right]_2$$

5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 807)*. *B.* Bei der Reduktion von Diphenyldichinon-(2.5;2'.5')-dioxim-(5.5') mit Zinn und rauchender Salzsäure (BORSCHE, SCHOLTEN, *B.* **50**, 605). Durch Reduktion von 5.5'-Bis-benzolazo-2.2'-dioxy-diphenyl mit $Na_2S_2O_4$ in heißer verdünnter Natronlauge (B., SCH.).

(Formel: HO, OH / zwei Benzolringe / H_2N, NH_2)

2. *Aminoderivate des 3.3'-Dioxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-diphenyl, 3.3'-Dimethoxy-benzidin, o-Dianisidin $C_{14}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 807)*. Zur *Darst.* aus 2.2'-Dimethoxy-hydrazobenzol durch Umlagerung mit Schwefelsäure vgl. JANSEN, *C.* **1913** II, 1393. — Ist dimorph; Nadeln vom Schmelzpunkt 133° oder Schuppen vom Schmelzpunkt 137° (aus salzsaurer Lösung durch Ammoniak gefällt) (MOIR, *C.* **1914** II, 327). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxyd in Chloroform 2.2'-Dimethoxy-4.4'-bis-[3-methoxy-4-amino-phenyl]-azobenzol und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 245° (M.). Gibt bei der Oxydation mit Ferrichlorid in verd. Salzsäure unterhalb 25° das Chinhydron $C_{28}H_{30}O_4N_4$ (s. u.) (M.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung die Verbindung $C_{28}H_{28}O_5N_4$ (S. 332) (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 263). Wärmetönung beim Diazotieren von salzsaurem o-Dianisidin: SWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **43**, 1080; *B.* **44**, 2442. — Verwendung zur Darstellung blauer Azofarbstoffe: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 251233; *C.* **1912** II, 1320; *Frdl.* **11**, 467. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln. F: 144° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346). — Verbindung mit β-Naphthol $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2C_{10}H_8O$. Rötliche Nadeln. F: 96° (DOLLINGER, *M.* **31**, 652). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform und Toluol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Verbindung mit Hydrochinon $C_{14}H_{16}O_2N_2 + C_6H_6O_2$. Blaßlila Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Wird bei 150° dunkel; F: 157° (Zers.) (D., *M.* **31**, 651). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

(Formel: $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$ / $H_2N\cdot C_6H_3-C_6H_3\cdot NH_2$)

Chinhydron $C_{28}H_{30}O_4N_4 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH_2 + HN\!:\!C_6H_3(O\cdot CH_3)\!:\!C_6H_3(O\cdot CH_3)\!:\!NH$. *B.* Aus o-Dianisidin durch Oxydation mit Ferrichlorid in verd. Salzsäure unterhalb 25° (MOIR, *C.* **1914** II, 327). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht o-Dianisidin. Die Salze liefern beim Behandeln mit Ammoniak o-Dianisidin und 2.2'-Dimethoxy-4.4'-bis-[3-methoxy-4-amino-phenyl]-azobenzol. — $C_{28}H_{30}O_4N_4 + HCl$. Tiefblaue Nadeln. Löslich in starker Salzsäure mit blutroter Farbe. — $C_{28}H_{30}O_4N_4 + 2HBr$. Blaugrüne, kupferglänzende Nadeln. — $C_{28}H_{30}O_4N_4 + H_2SO_4$. Violett. — $C_{28}H_{30}O_4N_4 + 2H_2Cr_2O_7$. Blauschwarz. — $C_{28}H_{30}O_4N_4 + HNO_3$. Schwarzviolett.

Verbindung $C_{28}H_{28}O_8N_4$. *B.* Durch Oxydation von o-Dianisidin mit Kaliumferricyanid (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 263). — Dunkelrot. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in heißem Wasser. — Leicht löslich in verd. Schwefelsäure mit brauner Farbe; die Lösung wird durch Zinnchlorür entfärbt. Färbt in saurer Lösung Wolle und Seide ledergelb. Die diazotierte Verbindung gibt mit 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) einen Farbstoff, der Wolle und Baumwolle blau färbt.

4.4'-Diamino-3.3'-diäthoxy-diphenyl, 3.3'-Diäthoxy-benzidin, o-Diphenetidin $C_{16}H_{20}O_2N_2$ = $[—C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2]_2$ *(S. 808).* Verwendung zur Darstellung blauer Azofarbstoffe: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 251233; *C.* **1912** II, 1320; *Frdl.* **11**, 467.

N-Acetyl-o-dianisidin $C_{16}H_{18}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf o-Dianisidin in verd. Alkohol in der Kälte (CAIN, MAY, *Soc.* **97**, 723). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 67°; schmilzt wasserfrei bei 116°. Leicht löslich in Alkohol.

N.N'-Bis-[2-carboxy-benzoyl]-o-dianisidin $C_{30}H_{24}O_8N_2$ = $[—C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Dianisidin mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Nitrobenzol auf 100° (CAIN, BRADY, *Soc.* **101**, 2307). — $Na_2C_{30}H_{22}O_8N_2$. Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert. Gibt beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2624).

$[C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)—$; O: ... C ... O ... ·OH $]_2$

6.6'-Dichlor-4.4'-diamino-3.3'-dimethoxy-diphenyl, 6.6'-Dichlor-3.3'-dimethoxy-benzidin, Dichlor-o-dianisidin $C_{14}H_{14}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-Chlor-2-nitro-anisol zu 5.5'-Dichlor-2.2'-dimethoxy-hydrazobenzol und lagert dieses um (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D.R.P. 224880; *C.* **1910** II, 703; *Frdl.* **10**, 938). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ch. F. Gr.-E., D.R.P. 224880, 226241, 229002; *C.* **1910** II, 703, 1106; **1911** I, 105; *Frdl.* **10**, 938, 939, 940.

$CH_3 \cdot O$ $O \cdot CH_3$; $H_2N \cdot$ ⟨⟩—⟨⟩ $\cdot NH_2$; Cl Cl

6.6'-Diamino-3.3'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6'-Bis-benzolazo-3.3'-dioxy-diphenyl durch Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in heißer Natronlauge (BORSCHE, *B.* **50**, 830). — Prismen (aus verd. Methanol unter Zusatz von schwefliger Säure). F: 225° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. — Färbt sich an der Luft bald braun.

OH OH ; ⟨⟩—⟨⟩ ; H_2N NH_2

3. *Aminoderivat des 4.4'-Dioxy-diphenyls* $C_{12}H_{10}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-diphenyl $C_{12}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 810).* Erweicht bei 300°; schmilzt bei 314—315° (BRATZ, v. NIEMENTOWSKI, *B.* **52**, 193). — Gibt beim Erhitzen mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 150—180° 8.8'-Dioxy-dichinolyl-(5.5') (Syst. No. 3542). — Das salzsaure Salz gibt in sehr verdünnter wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung, in konz. Lösung eine schwarze Färbung.

H_2N NH_2 ; $HO \cdot$ ⟨⟩—⟨⟩ $\cdot OH$

2. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivat des 3.3'-Dioxy-diphenylmethans* $C_{13}H_{12}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-diphenylmethan $C_{15}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 812).* Überführung in einen Acridinfarbstoff: AGFA, D.R.P. 288841; *C.* **1916** I, 86; *Frdl.* **12**, 237.

$CH_3 \cdot O$ $O \cdot CH_3$; $H_2N \cdot$ ⟨⟩ $\cdot CH_2 \cdot$ ⟨⟩ $\cdot NH_2$

2. *Aminoderivat des 4.4'-Dioxy-diphenylmethans* $C_{13}H_{12}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3.3'-Diamino-4.4'-dimethoxy-diphenylmethan $C_{15}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 813).* Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF, D.R.P. 288838; *C.* **1916** I, 40; *Frdl.* **12**, 317.

H_2N NH_2 ; $CH_3 \cdot O \cdot$ ⟨⟩ $\cdot CH_2 \cdot$ ⟨⟩ $\cdot O \cdot CH_3$

3. **Aminoderivat des 4-Oxy-α-methyl-benzhydrols** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2′-Amino-4-methoxy-α-methyl-benzhydrol $C_{15}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2′-Amino-4-oxy-benzophenon und Methylmagnesiumjodid in Äther (STOERMER, GAUS, *B.* 45, 3106). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht α-[4-Methoxy-phenyl]-α-[2-amino-phenyl]-äthylen.

$$C_6H_4(NH_2) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$$

d) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivat des 3.4-Dioxy-phenanthrens* $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

2(?)-Diacetylamino-3-methoxy-4-acetoxy-phenanthren $C_{21}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel (*S. 816*). *B.* Man kocht das Jodmethylat des Acetaminokodeins (Syst. No. 4784) mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat und erhitzt das Reaktionsprodukt im Einschlußrohr auf 160—170° (FREREIN, *C.* 1913 I, 1697).

$$\cdot N(CO \cdot CH_3)_2 (?) \quad CH_3 \cdot CO \cdot O \ O \cdot CH_3$$

2. *Aminoderivat des 9.10-Dioxy-phenanthrens* $C_{14}H_{10}O_2 = C_{14}H_8(OH)_2$.

4-Amino-9.10-dioxy-phenanthren $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit Zinn und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* 44, 743). — $C_{14}H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen. Färbt sich an der Luft bräunlich.

$$HO \ OH \quad NH_2$$

2. Aminoderivate des 5.6-Dioxy-1-äthyl-phenanthrens $C_{16}H_{14}O_2 = (HO)_2C_{14}H_7 \cdot C_2H_5$.

5.6-Diacetoxy-1-[β-(methyl-acetyl-amino)-äthyl]-phenanthren, „Triacetylapomorphin" $C_{23}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Apomorphin oder Apomorphinhydrochlorid (Syst. No. 3140) und Essigsäureanhydrid bei 100° (TIFFENEAU, PORCHER, *Bl.* [4] 17, 119). — Krystalle (aus Essigester und Äther). F: 137°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Ligroin, Äther, Wasser und Säuren.

$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot CO \cdot O \ O \cdot CO \cdot CH_3$$

5.6-Dibenzoyloxy-1-[β-methylcyanamino-äthyl]-phenanthren $C_{32}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Dibenzoyl-apomorphin (Syst. No. 3140) und Bromcyan in Chloroform auf dem Wasserbad (v. BRAUN, AUST, *B.* 50, 44). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157°.

e) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. *Aminoderivate des 2.3-Dioxy-triphenylmethans* $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-2-oxy-3-methoxy-triphenylmethan $C_{24}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin, Zinkchlorid und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *A. ch.* [8] 19, 543). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther. — Beim Kochen mit Chloranil und Benzol entsteht ein grüner Farbstoff.

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot CH_3)$$

4′.4″-Bis-dimethylamino-2.3-dimethoxy-triphenylmethan $C_{25}H_{30}O_2N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2.3-Dimethoxy-benzaldehyd mit Dimethylanilin, Zinkchlorid und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *A. ch.* [8] 19, 549). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 130—131°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther. — Beim Kochen mit Chloranil und Benzol entsteht ein grünblauer Farbstoff.

2. ***Aminoderivat des 2.4-Dioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylmethan $C_{23}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 819*). Liefert bei der Oxydation mit Chloranil (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1605) oder mit Mangandioxyd in essigsaurer Lösung (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 826; vgl. a. BAYER & Co., D. R. P. 58483; *Frdl.* **3**, 120) 4'.4''-Bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylcarbinol bezw. dessen Anhydro-Verbindung (S. 344).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Formel: OH in 2- und 4-Stellung)

3. ***Aminoderivate des 2.5-Dioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.5-dioxy-triphenylmethan $C_{23}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 820*). *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit Hydrochinon und Salzsäure auf dem Wasserbad (VOTOČEK, *C.* **1896** I, 544; NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 545). — F: 169,5—170° (N.). — Zeigt Entwickler-Eigenschaften (V., KÖHLER, *B.* **46**, 1769).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Formel: OH in 2- und 5-Stellung)

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.5-dimethoxy-triphenylmethan $C_{25}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man behandelt Bromhydrochinondimethyläther mit Magnesium in Äther, setzt die entstandene Magnesiumverbindung mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Äther + Benzol um und reduziert das Reaktionsprodukt mit $Na_2S_2O_4$ in heißem verdünntem Alkohol (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1767). Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit Hydrochinondimethyläther und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (V., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°. — Bei der Oxydation mit Chloranil entsteht ein grüner Farbstoff.

4. ***Aminoderivate des 3.4-Dioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-3.4-dioxy-triphenylmethan, Leukoprotoblau $C_{23}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 821*). *B.* Durch Reduktion von Protoblau mit Zink und etwas Salzsäure in Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **36**, 2923) oder mit $Na_2S_2O_4$ (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1768). — Krystalle (aus Toluol). F: 162—163° (V., Kö.). Zeigt Entwickler-Eigenschaften (V., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe (NOELTING, KEMPF, *Bl.* [4] **17**, 388).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Formel: OH in 3- und 4-Stellung)

4'.4''-Bis-dimethylamino-3.4-dimethoxy-triphenylmethan $C_{25}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Dimethylanilin (GERLINGER, zitiert bei NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 547). — F: 124°. — Liefert bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff.

5. ***Aminoderivate des 4.α-Dioxy-triphenylmethans (4-Oxy-triphenylcarbinols)*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinol, „Oxy-malachitgrün" $C_{23}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* vgl. bei der entsprechenden Anhydro-Verbindung, 4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson (Syst. No. 1873). — Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 822. — Überführung in einen violetten Farbstoff durch Benzoylieren und nachfolgendes Erhitzen mit Anilin: Höchster Farbw., D. R. P. 293322; *C.* **1916** II, 360; *Frdl.* **13**, 338. — Färbt Wolle auf Tonerdebeize blau, auf Chrombeize blauviolett, auf Eisenbeize blauschwarz; tannierte Baumwolle wird dunkelviolett gefärbt (GH., W.).

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylcarbinol $C_{24}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — „Methoxy-malachitgrün" $[C_{24}H_{27}ON_2]Cl$. Absorptionsspektrum in Wasser und in saurer Lösung: HANTZSCH, *B.* **52**, 517.

2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. — Anhydro-Verbindung, 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson, $C_{23}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:C_6H_3(NH_2):O$ s. Syst. No. 1873. Ebendort s. auch die entsprechenden Chlor-, Brom- und Nitro-Substitutionsprodukte.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$

f) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{26}H_{22}O_2$.

1. *Aminoderivat des α.β-Dioxy-α.α.β.β-tetraphenyl-äthans (α.α.α'.α'-Tetraphenyl-äthylenglykols)* $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$.

Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol $C_{34}H_{42}O_2N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$ *(S. 824)*. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon bei der Reduktion mit Zinkspänen und Eisessig, Schwefelsäure oder Salzsäure (Fischl, *M.* **34**, 343), mit verkupfertem Zinkstaub und Salzsäure (F., *M.* **35**, 523), mit Zinn und Salzsäure bei Zimmertemperatur (F., *M.* **35**, 526) oder mit Aluminiumamalgam in Alkohol (Cohen, *R.* **38**, 121). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 193° bis 195° (Zers.) (F., *M.* **34**, 344), 210° (C.). Löslich in Toluol, Schwefelkohlenstoff und Pyridin (F., *M.* **34**, 346). — Färbt sich bei längerer Einw. von Licht gelb (F., *M.* **34**, 344). Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Ameisensäure in Benzol + Alkohol oder beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure 4.4'.4''.4'''-Tetrakis-dimethylamino-β-benzpinakolin (F., *M.* **34**, 346; **35**, 523). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (F., *M.* **34**, 348). Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure entsteht Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (F., *M.* **35**, 525). Durch Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol erhält man 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (F., *M.* **34**, 349). — Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief dunkelroter Farbe (F., *M.* **34**, 346). Gibt mit Acetaldehyd und Benzaldehyd eine grüne, mit Acetophenon eine hellgrüne Färbung (C.), mit Eisessig eine blaue Färbung (C.; F., *M.* **34**, 346).

2. *Aminoderivate des α-Oxy-2-[α-oxy-benzyl]-triphenylmethans (2-[α-Oxy-benzyl]-triphenyl-carbinols)* $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol $C_{28}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 824)*. Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 145°; F: 130° (Maquennescher Block) (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 372). Der Schmelzpunkt ist unscharf und wechselt mit dem Lösungsmittel. Löslich in Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Pyridin. — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil in siedendem Benzol 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (Syst. No. 1877). Gibt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder beim Kochen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure 1.1-Diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan. Beim Kochen mit Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht 9-Phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthracen. Beim Behandeln mit Dimethylanilin in siedendem Eisessig erhält man 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-α-oxy-benzyl]-tetraphenylmethan.

[Formel: C_6H_4 mit $\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ und $\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$]

2-[4-Diäthylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol $C_{30}H_{31}O_2N = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 1877) mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (Pérard, *A. ch.* [9] 7, 408). — Nädeln (aus Äther + Ligroin). F: 140°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin.

g) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2$.

2.5-Dianilino-1.4-bis-[α-oxy-benzhydryl]-benzol, N.N'-Diphenyl-2.5-bis-[α-oxy-benzhydryl]-phenylendiamin-(1.4) $C_{44}H_{36}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dianilino-terephthalsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid in siedendem Benzol (Liebermann, *A.* **404**, 302). — Nädelchen (aus Xylol). Wird bei 265° dunkel, schmilzt bei 280° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Aceton, unlöslich in Wasser.

[Formel: $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)(C_6H_5\cdot HN)\cdot C(C_6H_5)_2(OH)$]

h) Aminoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-46}O_2$.

α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2-(4-dimethylamino-benzyl)-phenyl]-äthylenglykol $C_{44}H_{44}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid

[Formel: $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)(OH)-]_2$]

in Äther (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 28, 43). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 180°; bei schnellem Erhitzen bei 210° (Zers.). Unlöslich in Äther und Methanol, löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Eisessig (unter teilweiser Zersetzung). Kryoskopisches Verhalten in Äthylenbromid: P. — Liefert beim Erhitzen sowie beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure, Benzoylchlorid oder Dimethylanilin 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzophenon.

3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. *Aminoderivate des 1.2.3-Trioxy-benzols (Pyrogallols)* $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther $C_{10}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-benzamid und alkal. Natriumhypochlorit-Lösung zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 90—96° (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 803). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Ligroin), Nadeln und Prismen (aus Wasser). F: 92—93° (korr.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Oxydiert sich an der Luft in trocknem Zustand oder beim Erhitzen seiner Lösungen zu einem blauen amorphen Produkt. Aus Silbernitrat-Lösung wird metallisches Silber abgeschieden. Die diazotierte Verbindung gibt mit α-Naphthol einen tief carminroten, mit β-Naphthol einen scharlachroten Farbstoff. — Gibt mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine smaragdgrüne Färbung, mit Ferrichlorid und Natronlauge eine carminrote Färbung. Löst sich in konz. Salpetersäure mit roter Farbe, die bald in Gelb übergeht. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Hydrochlorid. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Färbt sich bei 190° blau, verkohlt bei 200° (korr.).

(Formel: $H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot C_2H_5)(O\cdot CH_3)$)

5-Acetamino-pyrogallol-trimethyläther $C_{11}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$ *(S. 826)*. *B.* Aus 5-Amino-pyrogallol-trimethyläther und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (HARDING, *Soc.* 99, 1594). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Sintert bei 110°, schmilzt bei 127°.

5-Acetamino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther $C_{12}H_{17}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und Acetanhydrid in verd. Essigsäure (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 805). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 129° (korr.). Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser), F: 90° (korr.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in kaltem Ligroin. Löslichkeit in Wasser zwischen 21,8° und 173,6°: B., E., *Am. Soc.* 41, 741. — Bei Einw. von 1 Mol Brom in Chloroform entsteht 4-Brom-5-acetamino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther.

[3.5-Dimethoxy-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{11}H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus salzsaurem 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und Kaliumcyanat in Wasser (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 808). — Krystalle (aus Wasser). F: 182° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und heißem Wasser, schwer in Äther und heißem Chloroform, sehr wenig in Ligroin, Essigester, Benzol und kaltem Wasser.

N-Phenyl-N'-[3.5-dimethoxy-4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{17}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 5-Amino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und Phenylisocyanat in Äther (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 808). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und heißem Wasser, sehr wenig in heißem Ligroin und kaltem Wasser.

4-Brom-5-acetamino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther $C_{12}H_{16}O_4NBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Aus 5-Acetamino-pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-äthyläther und 1 Mol Brom in Chloroform (BOGERT, EHRLICH, *Am. Soc.* 41, 806). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in kaltem Wasser.

2. *Aminoderivate des 1.2.4-Trioxy-benzols (Oxyhydrochinons)* $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

5-Amino-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther $C_8H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 826)*. Ist als 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther erkannt worden (FABINYI, SZÉKI, *B.* 44, 2293).

(Formel: $H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)(OH)$)

5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther $C_8H_{11}O_3N = H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(OH)$. Wurde von Fabinyi, Széki (*B.* **39**, 3684) irrtümlich als 5-Amino-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther (*Hptw. Bd. XIII, S. 826*) beschrieben. Zur Konstitution vgl. F., Sz., *B.* **44**, 2293. — *B.* Bei Reduktion von 5-Nitroso-2-oxy-1.4-dimethoxy-benzol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 681) mit Schwefelammonium (F., Sz., *B.* **44**, 2295). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157°. Ist in trocknem Zustand, besonders unter Luftausschluß, beständig. Löslich in warmem Benzol oder Chloroform; an der Luft färben sich diese Lösungen zuerst dunkelblau, dann lila; löslich in heißem Wasser mit dunkelroter Farbe. — Bei Oxydation mit verd. Salpetersäure bei Zimmertemperatur entsteht 2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4).

5-Acetamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(OH)$. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2295). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 180°. Löslich in Chloroform, heißem Benzol und heißem Wasser.

5-Acetamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-acetat $C_{12}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2295). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 190°. Löslich in kaltem Chloroform, heißem Benzol und heißem Wasser.

5-Acetamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-essigsäure $C_{12}H_{15}O_6N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)$. *B.* Aus 5-Acetamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther, Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung bei Wasserbadtemperatur (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

5-Propionylamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-propionat $C_{14}H_{19}O_5N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Behandeln von 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131°.

5-Benzamino-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther-4-benzoat $C_{22}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 827*). Ist als 5-Benzamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-benzoat erkannt worden; zur Konstitution vgl. Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2293.

5-Benzamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-benzoat $C_{22}H_{19}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. Wurde von Fabinyi, Széki (*B.* **39**, 3685) irrtümlich als 5-Benzamino-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther-4-benzoat (*Hptw. Bd. XIII, S. 827*) beschrieben; zur Konstitution vgl. F., Sz., *B.* **44**, 2293.

5-Carbäthoxyamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther $C_{11}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(OH)$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Amino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther mit Chlorameisensäureäthylester in Alkohol (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2296). — Blättrige Krystalle (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform. — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

5-Carbäthoxyamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-acetat $C_{13}H_{17}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Carbäthoxyamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2297). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

5-Carbäthoxyamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther-2-essigsäure $C_{13}H_{17}O_7N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)$. *B.* Aus 5-Carbäthoxyamino-oxyhydrochinon-1.4-dimethyläther beim Behandeln mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat-Lösung bei Wasserbadtemperatur (Fabinyi, Széki, *B.* **44**, 2297). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 108°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und Äther. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

6(oder 5)-Nitro-5(oder 6)-amino-oxyhydrochinon-trimethyläther $C_9H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5.6-Dinitro-oxyhydrochinon-trimethyläther mit Schwefelammonium in verd. Alkohol (Jones, Robinson, *Soc.* **111**, 926). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder aus Benzol + Petroläther). F: 118°. — Die diazotierte Verbindung gibt mit β-Naphthol einen scharlachroten Farbstoff. — Hydrochlorid. Gelbliche Prismen.

[Formeln: Benzolring mit $O\cdot CH_3$ (oben), $O\cdot CH_3$ (rechts), $O\cdot CH_3$ (unten), O_2N und H_2N (links) oder Benzolring mit $O\cdot CH_3$ (oben), $O\cdot CH_3$ (rechts), $O\cdot CH_3$ (unten), H_2N und O_2N (links)]

3. *Aminoderivate des 1.3.5-Trioxy-benzols (Phloroglucins)* $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

[Formel: Benzolring mit OH (oben), NH_2 und OH (rechts), HO (links)]

2-Amino-1.3.5-trioxy-benzol, Aminophloroglucin $C_6H_7O_3N$ = s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Nitrophloroglucin mit

Zink und siedender verdünnter Salzsäure (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* 43, 1247). — Beim Aufbewahren der alkoh. Lösung entsteht eine dunkelviolette, fast unlösliche Verbindung der annähernden Zusammensetzung $C_{12}H_9O_5N$. — $C_8H_7O_3N + HCl + H_2O$. Tafeln (aus Salzsäure). Verkohlt oberhalb 230° ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aceton; schwer löslich in verd. Salzsäure.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_{11}NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucintrimethyläther mit konz. Salpetersäure in Eisessig bei 5° und nachfolgenden Umsetzen mit Überchlorsäure (K. H. MEYER, GOTTLIEB-BILLROTH, *B.* 52, 1488). — Blaue Krystalle (aus Aceton). Zersetzt sich bei 189°. Löslich in Aceton, Eisessig und Pyridin mit dunkelblauer Farbe, fast unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. — Die blaue Lösung in Aceton wird bei Zusatz von Kaliumhydroxyd rot, bei nachfolgendem Ansäuern wieder blau.

[Formel: $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\text{—}N(O)\!:\!C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\!:\!O{<}^{CH_3}_{ClO_4}$]

2. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivat des 2.3.4-Trioxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O_3 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_2H_5$.

2.3.4-Trioxy-β-phenäthylamin $C_8H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert β-[2.3.4-Trimethoxy-phenyl]-propionsäure-hydrazid, kocht das Reaktionsprodukt mit Alkohol und erhitzt mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 170—180° (BARGER, EWINS, *Soc.* 97, 2260). — Physiologische Wirkung: B., DALE, *C.* 1911 I, 28. — $C_8H_{11}O_3N + HCl$. Braune Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 162—163° (B., E.). Gibt mit Ferrichlorid eine purpurbraune Färbung, die rasch verblaßt (B., E.).

[Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ am Benzolring mit ·OH, ·OH, OH]

2. ***Aminoderivate des 3.4.5-Trioxy-1-äthyl-benzols*** $C_8H_{10}O_3 = (HO)_3C_6H_2\cdot C_2H_5$.

3.4.5-Trimethoxy-α-phenäthylamin $C_{11}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus dem Oxim des 3.4.5-Trimethoxy-acetophenons durch Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig in Alkohol bei 40—50° (SPÄTH, *M.* 40, 153). — Farbloses Öl. — Bildet an der Luft ein krystallinisches Carbonat.

[Formel: $CH(NH_2)\cdot CH_3$ am Benzolring mit $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$]

Trimethyl-[3.4.5-trimethoxy-α-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{25}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3(OH)$. — Jodid $C_{14}H_{24}O_3N\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 3.4.5-Trimethoxy-α-phenäthylamin mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (SPÄTH, *M.* 40, 154). Krystalle. Schmilzt bei 180—182°, wird dann wieder fest, schmilzt bei 235—237°, erstarrt wieder zum Teil und schmilzt schließlich bei 250—252° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

N-Benzoyl-3.4.5-trimethoxy-α-phenäthylamin $C_{18}H_{21}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-α-phenäthylamin und Benzoylbromid in Natronlauge (SPÄTH, *M.* 40, 153). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 150—151°.

3.4.5-Trimethoxy-β-phenäthylamin, Mezcalin $C_{11}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel[1]). Zur Konstitution vgl. SPÄTH, *M.* 40, 135, 145; vgl. ferner HEFFTER, *Ar. Pth.* 40, 400; *B.* 34, 3008. — *V.* In Anhalonium Lewinii Hennings (Lophophora Lewinii Rusby) (HEFFTER, *B.* 29, 222). — Isolierung: H., *B.* 29, 221; KAUDER, *Ar.* 237, 193. — *B.* Aus ω-Nitro-3.4.5-trimethoxy-styrol durch aufeinanderfolgende Reduktion mit Zinkstaub und Natriumamalgam in Eisessig und Alkohol (SPÄTH, *M.* 40, 144). — Basisch riechende Flüssigkeit. Kp_{12}: 180—180,5° (SP.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Wasser, schwer in Ligroin und Äther (H., *B.* 29, 223). Zieht an der Luft Kohlensäure an (H., *B.* 34, 3008). Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch (H., *B.* 31, 1194). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 177° (H., *B.* 34, 3008, 3010). Beim Behandeln der freien Base oder ihres bromwasserstoffsauren Salzes mit Bromwasser entsteht Dibrommezcalin (S. 339) (H., *B.* 34, 3012). — Physiologisches Verhalten: H., *Ar. Pth.* 40, 420; vgl. a. JOACHIMOGLU, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. II [Berlin 1924], S. 1111; BERINGER, Der Meskalinrausch [Berlin 1927]. — Verhalten gegen Alkaloid-Reagenzien: H., *B.* 29, 223. Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 32, 119. Mezcalin wird durch konz.

[Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ am Benzolring mit $CH_3\cdot O\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$]

[1]) Der vorliegende Artikel berücksichtigt auch die Literatur über Mezcalin vor dem 1. I. 1910.

Schwefelsäure citronengelb gefärbt; beim Erwärmen geht die Farbe in Violett über (H., *B.* **29**, 227; SP., *M.* **40**, 151). Bei sehr vorsichtigem Zufügen von Salpeterschwefelsäure zu einer Lösung von Mezcalin in konz. Schwefelsäure entsteht zuerst eine grüne Färbung, die rasch in Braunviolett und dann in Braun übergeht (SP., *M.* **40**, 152; vgl. H., *B.* **29**, 227).

$C_{11}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (HEFFTER, *B.* **31**, 1194; *Ar. Pth.* **40**, 399). — $C_{11}H_{17}O_3N + HI$. Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser (H., *B.* **31**, 1195; *Ar. Pth.* **40**, 399). — $2C_{11}H_{17}O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (H., *B.* **29**, 223; SPÄTH, *M.* **40**, 146). Krystalloptisches Verhalten: BOLLAND, *M.* **31**, 417. F: 183° bis 186° (SP.). Leicht löslich in heißem Methanol, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* **29**, 223; *Ar. Pth.* **40**, 399; SP.). — $C_{11}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 140—141° (Zers.) (SP., *M.* **40**, 148). Sehr leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H., *B.* **31**, 1195; *Ar. Pth.* **40**, 400). — $2C_{11}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (H., *B.* **29**, 224; *Ar. Pth.* **40**, 400). F: 187° bis 188° (Zers.) (SP., *M.* **40**, 147). — Pikrat $C_{11}H_{17}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220° (SP., *M.* **42**, 105).

Methyl-[3.4.5-trimethoxy-β-phenäthyl]-amin, Methylmezcalin $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Mezcalin und 1 Mol Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (HEFFTER, *B.* **31**, 1195; *Ar. Pth.* **40**, 400). — $C_{12}H_{19}O_3N + HI$. Prismen (aus Wasser). F: 174°. — $2C_{12}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Trimethyl-[3.4.5-trimethoxy-β-phenäthyl]-ammoniumhydroxyd, Dimethylmezcalin-hydroxymethylat $C_{14}H_{25}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3(OH)$. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, *M.* **40**, 151. — *B.* Das Jodid entsteht aus Mezcalin und Methyljodid in Methanol im Einschlußrohr bei 100° (SP., *M.* **40**, 150). Aus Methylmezcalin beim Kochen mit Methyljodid in Methanol (HEFFTER, *B.* **34**, 3011). — Jodid $C_{14}H_{24}O_3N\cdot I$. F: 225° (H., CAPELLMANN, *B.* **38**, 3640), 224—225° (SP.). 100 Tle. Wasser lösen bei 26° 1,8 Tle. (H., C.). — $2C_{14}H_{24}O_3N\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H.).

N-Benzoyl-3.4.5-trimethoxy-β-phenäthylamin, Benzoylmezcalin $C_{18}H_{21}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Mezcalin und Benzoylchlorid in Natronlauge (HEFFTER, *B.* **34**, 3011; SPÄTH, *M.* **40**, 149). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120,5° (H.), 120—121° (SP.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (H.).

[3-Nitro-benzoyl]-mezcalin $C_{18}H_{20}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Mezcalin und 3-Nitro-benzoylchlorid in Natronlauge (SPÄTH, *M.* **40**, 149). — Fast farblose Krystalle (aus verd. Methanol). F: 161—162°.

2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-β-phenäthylamin, Dibrommezcalin $C_{11}H_{15}O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf Mezcalin oder sein Hydrobromid (HEFFTER, *B.* **34**, 3012). — Nädelchen (aus Äther). F: 95°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. — Wird von siedender Kaliumpermanganat-Lösung zu 2.6-Dibrom-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure oxydiert. — $C_{11}H_{15}O_3NBr_2 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Hydrobromid. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{15}O_3NBr_2 + H_2SO_4 + 2,5H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{15}O_3NBr_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 191° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_{15}O_3NBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Täfelchen. Zersetzt sich bei 230°. Schwer löslich in heißem Wasser.

(Formel: $CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$; Br, Br; $CH_3\cdot O$, $O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$)

3. *Aminoderivate des 3.4.1¹-Trioxy-1-äthyl-benzols (Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinols)* $C_8H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

Inakt. Aminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol $C_8H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 830*). *B.* Man behandelt Dicarbäthoxy-protocatechualdehyd mit Nitromethan und Natriummethylat in Methanol + Äther, verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und reduziert mit Natriumamalgam (ROSENMUND, *B.* **46**, 1049). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 58; BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 28; R.

(Formel: $CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$; $\cdot OH$; OH)

Aminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{10}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Man behandelt Veratrumaldehyd mit Nitromethan und Natriummethylat-Lösung, säuert das Reaktionsprodukt mit verd. Essigsäure an und reduziert mit Natriumamalgam (ROSENMUND, *B.* **46**, 1049). — $C_{10}H_{15}O_3N + HCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 163°.

Aminomethyl - [3.4 - dimethoxy - phenyl] - carbinol - methyläther, β - Methoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1[2]-Brom-3.4.1[1]-trimethoxy-1-äthyl-benzol mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 110° (MANNICH, *Ar.* **248**, 150). Aus 1[2]-Nitro-3.4.1[1]-trimethoxy-1-äthyl-benzol durch Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol oder Methanol (ROSENMUND, *B.* **46**, 1048; D.R.P. 244321; *C.* **1912** I, 961; *Frdl.* **10**, 1234; vgl. a. Ro., NOTHNAGEL, RIESENFELDT, *B.* **60**, 396) oder durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-essigsaurer Zinnchlorür-Lösung an einer Nickel-Kathode (Ro., D.R.P. 244321). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 164—167° (M.). — $C_{11}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln (aus wäßr. Aceton). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen, schmilzt gegen 167° (Zers.) (M.); F: 185° (Ro., N., RIE.; Ro., Priv.-Mitt.). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aceton (Ro., D.R.P. 244321). — $2C_{11}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen (M.).

Linksdrehendes Methylaminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, l-Adrenalin, l-Suprarenin $C_9H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 830). Allgemeine Literatur über Adrenalin:* G. BARGER, The simpler natural bases [London 1914], S. 81; M. GUGGENHEIM, Die biogenen Amine, 2. Aufl. [Berlin 1924], S. 281; P. TRENDELENBURG in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. II [Berlin 1924], S. 1130. — Über Vorkommen von Adrenalin und Adrenalin-Gehalt der Nebenniere vgl. TR., l. c. S. 1140. Über die Bildung des Adrenalins im Körper der Warmblüter vgl. TR., l. c. S. 1138. — {Die Darstellung von l-Adrenalin aus synthetisch hergestelltem dl-Adrenalin ... (FLÄCHER, *H.* **58**, 189}; Höchster Farbw., D. R. P. 222451; *C.* **1910** II, 121; *Frdl.* **9**, 1030).

1 l Wasser löst bei 20—25° 0,095 g Adrenalin (Höchster Farbw., zitiert bei LOEW, *Bio. Z.* **85**, 296). l-Adrenalin wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren auf 80—90° oder bei längerer Einw. von verd. Mineralsäuren bei 20—30° (Höchster Farbw., D. R. P. 220355; *C.* **1910** I, 1306; *Frdl.* **9**, 1029) oder beim Erwärmen mit wäßr. Lösungen organischer Säuren (H. F., D. R. P. 223839; *C.* **1910** II, 517; *Frdl.* **10**, 1227) racemisiert. — Adrenalin reduziert bei Gegenwart von Alkali Methylenblau-Lösung und Indigo-Lösung (LOEW, *Bio. Z.* **85**, 298). Reduktion von Oxyhämoglobin in neutraler oder schwach-alkalischer Lösung durch Adrenalin: PARISOT, *C. r.* **153**, 1519. Adrenalin wird in braun gefärbte Produkte übergeführt durch Einw. von Pankreassaft, Takadiastase (WOHLGEMUTH, *Bio. Z.* **39**, 320, 337) und von menschlichem Blutserum (NEUMANN, *Bio. Z.* **50**, 350). {Adrenalin wird durch Tintenbeutel-Extrakt ... zu einem „Melanin" umgebildet (NEUBERG, *Bio. Z.* **8**, 383}; *C.* **1910** I, 1158).

Über die *physiologische und pharmakologische Wirkung* von Adrenalin vgl. z. B. E. ABDERHALDEN, Lehrbuch der phyosilogischen Chemie, 5. Aufl. Tl. I [Berlin-Wien 1923], S. 158, 624; GUGGENHEIM, l. c. S. 292; A. BETHE, G. v. BERGMANN, G. EMBDEN, A. ELLINGER, Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie [Berlin 1925/1932]; TRENDELENBURG, l. c. S. 1146.

Über Färbungen, die bei Einw. von Luft auf verd. Adrenalin-Lösungen in Gegenwart von Alkali auftreten, vgl. LOEW, *Bio. Z.* **85**, 297; VENTUROLI, GALLERANI, *C.* **1911** I, 1383. Adrenalin gibt mit Titan-Schwefelsäure eine braunrote Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **19**, 310). — Biologischer Nachweis von Adrenalin: GUGGENHEIM, LÖFFLER, *Bio. Z.* **72**, 317. Nachweis von Adrenalin in Organen: V., G. — Colorimetrische Bestimmung von Adrenalin mit Hilfe von Phosphorwolframsäure (Blaufärbung): FOLIN, CANNON, DENIS, *J. biol. Chem.* **13**, 477; vgl. a. JOHANNESSOHN, *Bio. Z.* **76**, 378; mit Hilfe von Mangandioxyd (Rotfärbung): SEIDELL, *J. biol. Chem.* **15**, 197. Colorimetrische Gehaltsbestimmung von Adrenalin-Präparaten mit Hilfe von Kaliumdijodat und Phosphorsäure bei Gegenwart von Sulfanilsäure (Gelbfärbung): Jo., *Bio. Z.* **76**, 386; vgl. a. BAYER, *Bio. Z.* **20**, 182. Über Nachweis und Bestimmung des Adrenalins vgl. ferner TRENDELENBURG, l. c., S. 1135; G. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 208. — Prüfung des Adrenalins auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 675.

Salz der d-Weinsäure. Krystalle (aus Alkohol und Methanol). F: 149° (Höchster Farbw., D. R. P. 222451; *C.* **1910** II, 121; *Frdl.* **9**, 1030).

Rechtsdrehendes Methylaminomethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol, d-Adrenalin, d-Suprarenin $C_9H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 832).* Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure auf 80—90° racemisiert (Höchster Farbw., D. R. P. 220355; *C.* **1910** I, 1306; *Frdl.* **9**, 1029).

Inaktives Methylaminomethyl - [3.4 - dioxy - phenyl] - carbinol, dl - Adrenalin, dl - Suprarenin $C_9H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 832). B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-5-[3.4-methylendioxy-phenyl]-oxazolidon-(2) mit konz. Salzsäure (SCHROETER, D. R. P. 220852; *C.* **1910** I, 1470; *Frdl.* **10**, 1310). — Zur Darstellung vgl. R. L. MAYER in F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 207. — {Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten ... FLÄCHER, *H.* **58**, 189}; Höchster Farbw., D. R. P. 222451; *C.* **1910** II, 121; *Frdl.* **9**, 1030.

Inakt. Methylaminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (?). *B.* Entsteht neben β-Methylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylalkohol und anderen Produkten beim Behandeln von Brommethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol mit Methylamin in Alkohol unter Kühlung (MANNICH, *Ar.* **248**, 143, 146). — Blättchen (aus Essigester). F: 104°. Kp_{13}: 196°. Läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Ligroin. Löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) zersetzt unter Abspaltung von Methylamin.

Inakt. Methylaminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol-methyläther $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1[2]-Brom-3.4.1[1]-trimethoxy-1-äthyl-benzol beim Erhitzen mit Methylamin in Alkohol im Rohr auf 110° (MANNICH, *Ar.* **248**, 148). — Farbloses Öl. Kp_{12}: 164—166°. Löslich in Wasser. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) entsteht Methylamin. — $C_{12}H_{19}O_3N+HCl$. Krystalle (aus Essigester). F: 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Hydrojodid. F: 163—164°. — Pikrat. Gelbe Rosetten.

Inakt. Dimethylaminomethyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol-methyläther $C_{13}H_{21}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1[2]-Brom-3.4.1[1]-trimethoxy-1-äthyl-benzol beim Erhitzen mit Dimethylamin in Alkohol im Rohr auf 110° (MANNICH, *Ar.* **248**, 150). — Farbloses Öl. Kp_9: 155—156°. Mischbar mit organischen Lösungsmitteln; löslich in Wasser. — $C_{13}H_{21}O_3N+HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 175°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

4. ***Aminoderivat des 3.4.1[2]-Trioxy-1-äthyl-benzols (β-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohols)*** $C_8H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$.

β-Methylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylalkohol $C_{11}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 833*). Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) ein Produkt, dessen wäßr. Lösung mit Ferrichlorid eine grüne Färbung gibt, die bei Zusatz von Ammoniak in Rot übergeht (MANNICH, *Ar.* **248**, 145).

$CH(NH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$; Ring mit $\cdot O\cdot CH_3$ und $O\cdot CH_3$

3. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_9H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivate des 3.4.1[1]-Trioxy-1-propyl-benzols (Äthyl-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinols)*** $C_9H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot C_2H_5$.

[α-Amino-äthyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol $C_9H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel.

$CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$; Ring mit $\cdot OH$ und OH

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus der inakt. Form über das d-weinsaure oder l-weinsaure Salz; aus den Lösungen der Salze in Methanol scheidet sich das d-weinsaure Salz der linksdrehenden Form bezw. das l-weinsaure Salz der rechtsdrehenden Form zuerst ab (BAYER & Co., D. R. P. 269327; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1019). — Weißes Pulver. F: 217°. $[\alpha]_D$: +33,7° (in salzsaurer Lösung). — Salz der d-Weinsäure. Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 78° und schmilzt bei 86°. Zerfließt an der Luft. — Salz der l-Weinsäure. Krystalle (aus Methanol). Erweicht oberhalb 80° und schmilzt bei ca. 85—87°.

b) Linksdrehende Form. *B.* s. bei der rechtsdrehenden Form. — Weißes Pulver. F: 218° (BAYER & Co., D. R. P. 269327; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1019). $[\alpha]_D$: —30° (in salzsaurer Lösung). — Besitzt eine 2—3mal stärker blutdrucksteigernde Wirkung als die inaktive Form. — Salz der d-Weinsäure. Krystalle (aus Methanol). F: 86°. Zerfließt an der Luft. — Salz der l-Weinsäure. Blättchen (aus Alkohol). Erweicht oberhalb 80° und schmilzt bei ca. 92°.

c) Racemische Form. *B.* Durch Reduktion von salzsaurem α-Amino-3.4-dioxy-propiophenon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BAYER & Co., D. R. P. 254438; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 1017) oder Palladiumschwarz (B. & Co., D. R. P. 256750; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 1018) unter 1,5 Atm. Druck bei 20—25°. — Fast farblose Krystalle. F: 188°; unlöslich oder sehr wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 254438, 256750). — Trennung in die optisch-aktiven Komponenten mittels d- oder l-Weinsäure: B. & Co., D. R. P. 269327; *C.* **1914** I, 507; *Frdl.* **11**, 1019. — Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung (B. & Co., D. R. P. 254438). — Hydrochlorid. Weißes Pulver. F: ca. 95° (B. & Co., D. R. P. 254438). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, weniger löslich in Aceton.

[α-Amino-äthyl]-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3·O)_2C_6H_3·CH(OH)·CH(CH_3)·NH_2$. *B.* Durch Reduktion von salzsaurem α-Amino-3.4-dimethoxy-propiophenon mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium (BAYER & Co., D. R. P. 254438; *C.* **1913** I, 351; *Frdl.* **11**, 1017) oder Palladiumschwarz (B. & Co., D. R. P. 256750; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 1018) unter 1,5 Atm. Druck bei 20—25°. — Krystalle (aus Benzol). F: 138—139°. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 212°. Löslich in Alkohol und Wasser.

2. ***Aminoderivate des 3.4.1²-Trioxy-1-propyl-benzols (Methyl-[3.4-dioxy-benzyl]-carbinols)*** $C_9H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3·CH_2·CH(OH)·CH_3$.

Methyl-[α-methylamino-3.4-dioxy-benzyl]-carbinol $C_{10}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 835)*. Das Hydrojodid gibt mit Ferrichlorid-Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Rotviolett übergeht (MANNICH, *Ar.* **248**, 154). — $C_{10}H_{15}O_3N + HI$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Essigester und Äther.

[Formel: $CH(NH·CH_3)·CH(OH)·CH_3$ am Benzolring mit ·OH und OH]

Methyl-[α-methylamino-3.4-dimethoxy-benzyl]-carbinol $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3·O)_2C_6H_3·CH(NH·CH_3)·CH(OH)·CH_3$ *(S. 835)*. Krystalle (aus Äther). Kp_{18}: 199—200° (MANNICH, *Ar.* **248**, 153). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — $C_{12}H_{19}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aceton.

Methyl-[α-dimethylamino-3.4-dimethoxy-benzyl]-carbinol $C_{13}H_{21}O_3N = (CH_3·O)_2C_6H_3·CH[N(CH_3)_2]·CH(OH)·CH_3$. *B.* Beim Behandeln von β-Brom-α-oxy-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan mit Dimethylamin in Alkohol bei Zimmertemperatur (MANNICH, *Ar.* **248**, 156). — Kp_{14}: 182°. — $C_{13}H_{21}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 199—200°.

b) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Aminoderivate des 4.5.6-Trioxy-phenanthrens $C_{14}H_{10}O_3 = C_{14}H_7(OH)_3$.

8-Amino-3.4.6-trimethoxy-phenanthren $C_{17}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 52. — *B.* Beim Erhitzen von 8-Carbäthoxyamino-3.4.6-trimethoxy-phenanthren mit alkoh. Ammoniak auf 150° (PSCHORR, *A.* **373**, 67). — Beim Diazotieren in einem Essigsäure-Schwefelsäure-Gemisch, nachfolgenden Erwärmen mit schwefliger Säure und Methylieren mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht 1.3.5.6-Tetramethoxy-phenanthren. — $C_{17}H_{17}O_3N + HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Zersetzt sich von 250° ab.

[Formel: Phenanthrengerüst mit NH_2 und $CH_3·O$, $O·CH_3$, $O·CH_3$]

8-Carbäthoxyamino-3.4.6-trimethoxy-phenanthren $C_{20}H_{21}O_5N = C_2H_5·O_2C·NH·C_{14}H_6(O·CH_3)_3$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* **382**, 52. — *B.* Man diazotiert 3.5.6-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(1)-hydrazid mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure und erwärmt das entstandene Azid mit Alkohol (PSCH., *A.* **373**, 67). — Blaßrosa Nadeln. F: 137—138°. Löslich in 10 Tln. Alkohol.

2. Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_3$.

1. ***Aminoderivat des 3.5.6-Trioxy-1-äthyl-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_3 = (HO)_3C_{14}H_6·C_2H_5$.

3.5.6-Trimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthren-hydroxymethylat, Dimethylmorphothebainmethin-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 837)*. Das Jodid liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge 3.5.6-Trimethoxy-1-vinyl-phenanthren als Hauptprodukt (PSCHORR, *A.* **373**, 65).

[Formel: Phenanthrengerüst mit $CH_2·CH_2·N(CH_3)_3·OH$ und $CH_3·O$, $O·CH_3$, $O·CH_3$]

2. ***Aminoderivate des 4.5.6-Trioxy-1-äthyl-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_3 = (HO)_3C_{14}H_6·C_2H_5$.

4.5.6-Trimethoxy-1-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthren-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_4N$, s. nebenstehende Formel. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{28}O_3N·O·SO_2·O·CH_3$. *B.* Man kocht das Dimethylsulfat-Additionspro-

[Formel: Phenanthrengerüst mit $CH_2·CH_2·N(CH_3)_3·OH$ und $CH_3·O$, $O·CH_3$, $O·CH_3$]

dukt des Isothebainmethyläthers (Syst. No. 3163) mit Natronlauge und versetzt die äther. Lösung des entstandenen Reaktionsgemisches mit Dimethylsulfat (KLEE, *Ar.* **252**, 251). Nadeln. F: 195—196°. Beim Kochen mit methylalkoholischer Natronlauge erhält man Trimethylamin und eine gelbbraune zähe Masse (4.5.6-Trimethoxy-1-vinyl-phenanthren?).

4.6-Dimethoxy-5-acetoxy-1-[β-(methyl-acetyl-amino)-äthyl]-phenanthren, „Diacetylisothebain" $C_{23}H_{25}O_5N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)(CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus Isothebain (Syst. No. 3163) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KLEE, *Ar.* **252**, 239). — Blättchen mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 80—85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

3. ***Aminoderivat des 4.5.6-Trioxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_3 = (HO)_3C_{14}H_8\cdot CH:CH_2$.

10-Dimethylamino-4.5.6-trimethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren $C_{21}H_{25}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Dimethylsulfat-Additionsprodukts des Isothebainmethyläthers (Syst. No. 3163) mit Natronlauge (KLEE, *Ar.* **252**, 248). — Nadeln (aus Äther). F: 104—105°. $[\alpha]_D^{18}$: —283,9° (in Äther; c = 1,7). — Entfärbt Brom- und Kaliumpermanganat-Lösung. Einw. von Dimethylsulfat: K., *Ar.* **252**, 251.

N(CH₃)₂ / CH₂·CH / CH:CH₂ / CH₃·O O·CH₃ / O·CH₃

4. ***Aminoderivate des 1.5.6-Trioxy-4-äthyl-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_3 = (HO)_3C_{14}H_6\cdot C_2H_5$.

1.5-Dioxy-6-methoxy-4-[β-methylamino-äthyl]-phenanthren, Thebenin $C_{18}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 838)*. Ist opt.-inaktiv (FALTIS, *Ar.* **255**, 108). — Physiologische Wirkung: ECKHARD, *Beiträge zur Anatomie und Physiologie* **8** [1879], 140; v. SCHROEDER, *Ar. Pth.* **17**, 138; HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 57.

OH / CH₃·O OH / CH₂·CH₂·NH·CH₃

5-Oxy-1.6-dimethoxy-4-[β-methylamino-äthyl]-phenanthren, Thebenin-monomethyläther, Methebenin $C_{19}H_{21}O_3N = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_{14}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 838)*. *B.* Beim Kochen von Thebain (Syst. No. 4786) mit methylalkoholischer Salzsäure (PSCHORR, *A.* **373**, 69). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **65**, 57.

5-Oxy-6-methoxy-1-äthoxy-4-[β-methylamino-äthyl]-phenanthren, Thebenin-monoäthyläther, Äthebenin $C_{20}H_{23}O_3N = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)(HO)C_{14}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 839)*. *B.* Beim Kochen von Thebain (Syst. No. 4786) mit alkoh. Salzsäure (PSCHORR, *A.* **373**, 72).

1.5.6-Trimethoxy-4-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthren-hydroxymethylat, Dimethebeninmethin-hydroxymethylat $C_{22}H_{29}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 839)*. — Methylschwefelsaures Salz $C_{22}H_{28}O_3N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Methebenin mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PSCHORR, *A.* **373**, 69). Zersetzt sich bei 277°.

5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-4-[β-dimethylamino-äthyl]-phenanthren-hydroxymethylat, Methäthebeninmethin-hydroxymethylat $C_{23}H_{31}O_4N = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_{14}H_6\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von Äthebenin (s. o.) mit Dimethylsulfat und Natronlauge (PSCHORR, *A.* **373**, 72). — Das Jodid gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 5.6-Dimethoxy-1-äthoxy-4-vinyl-phenanthren. — Jodid $C_{23}H_{30}O_3N\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 252° (korr.). — Methylschwefelsaures Salz $C_{23}H_{30}O_3N\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 241° (korr.).

c) Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

Aminoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***Aminoderivat des 2.3.4-Trioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-2.3.4-trioxy-triphenylmethan $C_{23}H_{26}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 840)*. F: 172—172,5° (NOELTING, *A. ch.* [8] **19**, 545). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (N., KEMPF, *Bl.* [4] **17**, 389).

HO OH / $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-]_2CH\cdot C_6H_2\cdot OH$

2. ***Aminoderivat des 4.4'.4''-Trioxy-triphenylmethans*** $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4 \cdot OH)_3$.

2-Amino-4.4'.4''-trioxy-triphenylmethan, Leukobase des Isatinrots $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Isatinrot (Syst. No. 1878) mit Zinkstaub in Eisessig (DANAILA, *C.* 1910 I, 1148). — Weißes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Alkalien.

$HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH[C_6H_4 \cdot OH]_2$

3. ***Aminoderivate des 2.4.α-Trioxy-triphenylmethans (2.4-Dioxy-triphenylcarbinols)*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{26}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylmethan mit Mangandioxyd in essigsaurer Lösung (GHOSH, WATSON, *Soc.* 111, 826; vgl. a. VOTOČEK, KRAUZ, *B.* 42, 1605; BAYER & Co., D. R. P. 58483; *Frdl.* 3, 120). — Färbt chromgebeizte Wolle blau (GH., W.).

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4-]_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot OH$

Anhydroform, 4'.4''-Bis-dimethylamino-2-oxy-fuchson $C_{23}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C{:}C_6H_3(OH){:}O$. Blauer Niederschlag (GH., W.).

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.4-dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{25}H_{30}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 2.4-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid auf 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Äther (KAUFFMANN, *B.* 52, 1422). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon durch Umsetzen mit Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Resorcindimethyläther und Aluminiumchlorid (K.). — Krystalle (aus ammoniakhaltigem Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Färbt sich beim Aufbewahren grünlich. — Löslich in Essigsäure mit allmählich stärker werdender blaugrüner Farbe; nicht zu verdünnte Lösungen sind in der Durchsicht violett. Mit roter Farbe löslich in verd. Mineralsäuren; bei starker Verdünnung oder auf Zusatz von Natriumacetat werden diese Lösungen blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4-]_2C(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_3$

4. ***Aminoderivat des 3.4.α-Trioxy-triphenylmethans (3.4-Dioxy-triphenylcarbinols)*** $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-3.4-dioxy-triphenylcarbinol, Protoblau $C_{23}H_{26}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 841)*. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Brenzcatechin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* 46, 1768). — Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* 111, 822.

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4-]_2C(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot OH$

5. ***Aminoderivate des 4.4'.α-Trioxy-triphenylmethans (4.4'-Dioxy-triphenylcarbinols)*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

4''-Dimethylamino-4.4'-dimethoxy-triphenylcarbinol $C_{23}H_{25}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)[-C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit Dimethylanilin, Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 100° (HANTZSCH, *B.* 52, 518). — Grünliche Kryställchen (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in Äther. — Salzsaures Farbsalz $[C_{23}H_{24}O_2N]Cl$. *B.* Bei Einw. von kalter Salzsäure auf 4''-Dimethylamino-4.4'-dimethoxy-triphenylcarbinol (H., *B.* 52, 519). Kanthariden-glänzende Masse. Absorptionsspektrum in Lösung: H. Färbt tannierte Baumwolle weinrot.

4''-Ureido-4.4'-dioxy-triphenylcarbinol $C_{20}H_{18}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B.* Durch Diazotieren von 4.4'-Diamino-4''-ureido-triphenylcarbinol und Kochen des Reaktionsgemisches mit Wasser (MAYER, *J. pr.* [2] 88, 719). — Mit bräunlich-violetter Farbe löslich in verd. Kalilauge. — Verhalten gegen Natriumhypobromit-Lösung: M.

4. Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol $C_6H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 842)*. *B.* (Beim Erwärmen von nitranilsaurem Kalium .... (NIETZKI.... HENLE, *A.* 350, 334); vgl. NIETZKI, *B.* 43, 3458).

$C_6(OH)_4(NH_2)_2$ (Formel: Benzolring mit OH oben und unten, H_2N und OH, HO und NH_2 seitlich)

b) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Aminoderivat des 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaamino-3.5.3'.5'-tetraoxy-diphenyl, Hexaaminodiresorcin $C_{12}H_{16}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hexanitrodiresorcin (Ergw. Bd. VI, S. 574) bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. FRIEDRICHS, *C.* **1916** I, 975). — Reduziert Silbernitrat-Lösung. — Eisenchlorid gibt mit der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes eine carminrote Färbung. — $C_{12}H_{16}O_4N_6 + 4HCl$. Zersetzt sich bei ca. 180—190°. Schwer löslich in Alkohol. Färbt sich an der Luft dunkel.

2. Aminoderivat des β.γ-Dimethyl-α.δ-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-butans $C_{18}H_{22}O_4 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)-]_2$.

β.γ-Dimethyl-α.δ-bis-[6-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-butan, inaktiver Diaminodihydroguajacharzsäure-dimethyläther $C_{22}H_{32}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von inaktivem Dinitrodihydroguajacharzsäure-dimethyläther (Ergw. Bd. VI, S. 577) in Tetralinlösung unter Druck mit Wasserstoff und Nickel (SCHROETER, LICHTENSTADT, IRINEU, *B.* **51**, 1611). — Schwach violette Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Läßt sich mit Hilfe von d-Weinsäure nicht in opt.-akt. Komponenten spalten.

c) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

Aminoderivate des 2.3.4.6 (oder 7)-Tetraoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthrens $C_{15}H_{14}O_4 = (HO)_4C_{14}H_7 \cdot CH_3$.

9-Amino-6 (oder 7)-oxy-2.3.4-trimethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, Colchinol $C_{18}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *Ber. Heidelberg Akad.* **1919** A, No. 16, S. 3; *A.* **439**, 59. — *B.* Beim Kochen von N-Acetyl-colchinol (S. 346) mit alkoh. Salzsäure (W., *C.* **1914** II, 1456). — $C_{18}H_{21}O_4N + HCl$. Blättchen. Sintert oberhalb 200°, schmilzt bei 241°.

9-Amino-2.3.4.6 (oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, Colchinol-methyläther $C_{19}H_{23}O_4N = (CH_3 \cdot O)_4C_{14}H_6(CH_3)(NH_2)$. *B.* Durch Kochen von N-Acetyl-colchinol-methyläther (S. 346) mit methylalkoholischer Salzsäure (WINDAUS, *Ber. Heidelberg Akad.* **1919** A, No. 16, S. 10). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 94°. Löslich in Chloroform, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser und Petroläther; löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: ca. 254° (Zers.).

9-Methylamino-2.3.4.6 (oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Methyl-colchinol-methyläther $C_{20}H_{25}O_4N = (CH_3 \cdot O)_4C_{14}H_6(CH_3)(NH \cdot CH_3)$. *B.* Aus Colchinol-methyläther und Methyljodid in Äther (WINDAUS, *A.* **439**, 71). — $C_{20}H_{25}O_4N + HI$. Blättchen (aus Wasser). F: 244—245° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{20}H_{25}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. F: 200°.

9-Dimethylamino-2.3.4.6 (oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N.N-Dimethyl-colchinol-methyläther $C_{21}H_{27}O_4N = (CH_3 \cdot O)_4C_{14}H_6(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N-Methyl-colchinol-methyläther und Methyljodid in Äther (WINDAUS, *A.* **439**, 72). — $C_{21}H_{27}O_4N + HI$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 236° (Zers.). — Pikrat $C_{21}H_{27}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 195—196°.

Hydroxymethylat des 9-Dimethylamino-2.3.4.6 (oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthrens, N.N-Dimethyl-colchinol-methyläther-hydroxymethylat $C_{22}H_{31}O_5N = (CH_3 \cdot O)_4C_{14}H_6(CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von N.N-Dimethyl-colchinol-methyläther mit Methyljodid in Äther (WINDAUS, *A.* **439**, 72). — Die freie Base liefert beim Erhitzen auf 260° unter 15 mm Druck 2.3.4.6 (oder 7)-Tetramethoxy-9-methyl-phenanthren. — Jodid $C_{22}H_{30}O_4N \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 231—232°. — Pikrat $C_{22}H_{30}O_4N \cdot C_6H_2O_7N_3$. F: 193°.

9-Acetamino-6(oder 7)-oxy-2.3.4-trimethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Acetyl-colchinol $C_{20}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3\cdot O)_3C_{14}H_6(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. Zur Konstitution vgl. den Artikel Colchinol S. 345. — *B.* Bei der Reduktion von N-Acetyl-jod-colchinol (s. u.) mit Zinkstaub und siedender Essigsäure (WINDAUS, *C.* **1914** II, 1455). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150° (Zers.); schmilzt wasserfrei oberhalb 200°. Leicht löslich in Chloroform, Methanol und Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalien, schwer in Sodalösung und verd. Säuren. — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entsteht Colchinol.

9-Acetamino-2.3.4.6(oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Acetyl-colchinol-methyläther $C_{21}H_{25}O_5N = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_6(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus N-Acetyl-colchinol und Dimethylsulfat in Natronlauge (WINDAUS, *Ber. Heidelberg Akad.* **1919** A, No. 16, S. 10). Durch Reduktion von N-Acetyl-jodcolchinol-methyläther (s. u.) mit Zink und Essigsäure (W.). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 199°. — Beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure erhält man Colchinolmethyläther und ein alkalilösliches Produkt, das beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig + Schwefelsäure 4-Methoxy-phthalsäureimid liefert.

7(oder 6)-Jod-9-acetamino-6(oder 7)-oxy-2.3.4-trimethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Acetyl-jodcolchinol $C_{20}H_{22}O_5NI$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. den Artikel Colchinol (S. 345). — *B.* Beim Behandeln von Colchicein (Syst. No. 1880) mit Natriumhypojodit-Lösung unter starker Kühlung (WINDAUS, *C.* **1914** II, 1455). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 228° bis 230°. Unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther, schwer in kaltem Methanol, leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol; sehr wenig löslich in verd. Sodalösung, löslich in kalten verdünnten Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure N-Acetyl-colchinol. Beim Behandeln mit Acetanhydrid entsteht O.N-Diacetyl-jodcolchinol.

$CH_3\cdot CO\cdot HN\ \ CH_3$ / $CH_2\cdot C$ / $CH_3\cdot O\cdot$ … I, OH / $CH_3\cdot O\ O\cdot CH_3$

7(oder 6)-Jod-9-acetamino-2.3.4.6(oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Acetyl-jodcolchinol-methyläther $C_{21}H_{24}O_5NI = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_5I(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus N-Acetyl-jodcolchinol beim Behandeln mit Dimethylsulfat und verd. Natronlauge oder mit Diazomethan in Aceton (WINDAUS, *Ber. Heidelberg Akad.* **1919** A, No. 16, S. 7). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 123°. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit 12%iger Salpetersäure in Eisessig und alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad N-Acetyl-jodnitrocolchinol-methyläther und x-Jod-4-methoxy-phthalsäure. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure N-Acetyl-colchinol-methyläther.

7(oder 6)-Jod-9-acetamino-2.3.4-trimethoxy-6(oder 7)-acetoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, O.N-Diacetyl-jodcolchinol $C_{22}H_{24}O_6NI = (CH_3\cdot O)_3(CH_3\cdot CO\cdot O)C_{14}H_5I(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. Zur Konstitution vgl. den Artikel Colchinol S. 345. — *B.* Aus N-Acetyl-jodcolchinol beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (WINDAUS, *C.* **1914** II, 1456). — F: ca. 144—145°.

7(oder 6)-Jod-x-nitro-9-acetamino-2.3.4.6(oder 7)-tetramethoxy-9-methyl-9.10-dihydro-phenanthren, N-Acetyl-jodnitrocolchinol-methyläther $C_{21}H_{23}O_7N_2I = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_4I(NO_2)(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus N-Acetyl-jodcolchinol-methyläther durch aufeinanderfolgende Behandlung mit 12%iger Salpetersäure in Eisessig und alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad (WINDAUS, *Ber. Heidelberg Akad.* **1919** A, No. 16, S. 8). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure oder Methanol). F: 227°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

d) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. *Aminoderivate des 5.6-Dioxy-3-[3.4-dioxy-benzyl]-indens* $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_9H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3-Dimethylamino-5.6-dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-inden, N-Methyl-pavinmethin $C_{22}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Methyl-pavin-hydroxymethylat (Syst. No. 3176) beim Kochen mit 50%iger Kalilauge (PYMAN, *Soc.* **107**, 181).

$(CH_3)_2N\ \ CH_2\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot O\cdot$ … $O\cdot CH_3$ / CH / $CH_3\cdot O\cdot$ … CH

— Enthält lufttrocken $2H_2O$. Schmilzt zwischen 50° und 95°. Sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther, schwer in Äther, leicht in anderen organischen Lösungsmitteln. — Bei der

Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht α-Dimethylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-α-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1914). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl$. Nadeln mit 1,5 H_2O (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 205—206° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol. — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + AuCl_3$. Rostbraune Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Zersetzt sich bei 156° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Aceton. — Pikrat $C_{22}H_{27}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (korr.).

Hydroxymethylat des 3-Dimethylamino-5.6-dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-indens, N-Methyl-pavinmethin-hydroxymethylat $C_{23}H_{31}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_9H_4\cdot[N(CH_3)_3\cdot OH]\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{30}O_4N\cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-pavinmethin und Methyljodid in Methanol (PYMAN, *Soc.* **107**, 183). Gelbe Tafeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Methanol), F: 174—175° (korr.) oder Krystalle mit $2^1/_2$ H_2O, F: 165—167° (korr.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, leicht löslich in Chloroform. Liefert beim Kochen mit Wasser 3-Oxy-5.6-dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-inden, beim Kochen mit Methanol 3.5.6-Trimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-inden.

2. ***Aminoderivat des 3.4.5.6-Tetraoxy-1-äthyl-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_4C_{14}H_5\cdot C_2H_5$.

3.4-Dimethoxy-5.6-dibenzoyloxy-1-[β-(methyl-benzoyl-amino)-äthyl]-phenanthren, „Tribenzoylcorytuberin" $C_{40}H_{33}O_7N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 269. — *B.* Durch Kochen von Corytuberin (Syst. No. 3176) mit Benzoylchlorid (GADAMER, *Ar.* **249**, 654). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 140—142°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther. — Verhalten gegen Chromsäure in Eisessig: G., *Ar.* **249**, 655.

$CH_3\cdot O\cdot$; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$; $CH_3\cdot O\cdot$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$; $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot$

3. ***Aminoderivate des 3.4.5.6-Tetraoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthrens*** $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_4C_{14}H_7\cdot CH:CH_2$.

10-Dimethylamino-3.4.5.6-tetramethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthren, Dimethylcorytuberimethin $C_{22}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 269. — *B.* Man kocht das methylschwefelsaure Salz des Dimethylcorytuberin-hydroxymethylats (Syst. No. 3176) mit Natronlauge (G., *Ar.* **249**, 664). — Zähflüssige, honiggelbe bis braune Masse. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation „α-Äthylphenanthren" (Ergw. Bd. V, S. 334) und andere Produkte (G., *Ar.* **249**, 668). — Hydrochlorid. Nadeln, die schnell verwittern. Leicht löslich. $[\alpha]_D$: —265° (G., *Ar.* **253**, 269).

$N(CH_3)_2$; CH_2—CH; $CH:CH_2$; $CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$ $CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$

Hydroxymethylat des 10-Dimethylamino-3.4.5.6-tetramethoxy-1-vinyl-9.10-dihydro-phenanthrens, Dimethylcorytuberimethin-hydroxymethylat $C_{23}H_{31}O_5N = (CH_3\cdot O)_4C_{14}H_6(CH:CH_2)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* **253**, 269. — *B.* Das Jodid bezw. methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von Dimethylcorytuberimethin (s. o.) mit Methyljodid bezw. Dimethylsulfat in Äther (G., *Ar.* **249**, 665). — Beim Erwärmen mit Natronlauge erhält man Trimethylamin und 3.4.5.6-Tetramethoxy-1-vinyl-phenanthren. — Jodid $C_{23}H_{30}O_4N\cdot I$. Gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt oberhalb 260°. — Methylschwefelsaures Salz. Gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —220° bis —225° (G., *Ar.* **253**, 269).

e) Aminoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2.3.4-trioxy-triphenylcarbinol, „Trioxy-malachitgrün" $C_{23}H_{26}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-2.3.4-trioxy-triphenylmethan mit Chloranil (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1605). — Absorptionsspektrum in alkoh. Salzsäure: GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 822. — Färbt Seide schmutzigblau (V., K.).

$HO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$

5. Aminoderivate der Pentaoxy-Verbindungen.

10-Acetamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-oxymethyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren, Oktahydrocolchicein $C_{21}H_{31}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Colchicein (Syst. No. 1880) in Eisessig mit Wasserstoff und Platinschwarz (WINDAUS, *A.* 439, 74). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 198—200°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Essigester und kaltem Wasser.

H_3C $NH\cdot CO\cdot CH_3$
$CH_2\cdot C$ — $CH\cdot CH_2\cdot CH$ } $CH_2\cdot OH$
$CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] — HC — CH_2 —— CH } OH
$CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$

Monomethyläther, Oktahydrocolchicin $C_{22}H_{33}O_6N = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_{14}(NH\cdot CO\cdot CH_3)(OH)(CH_2\cdot O\cdot CH_3)$. *B.* Bei der Reduktion von Colchicin in Eisessig mit Wasserstoff und Platinschwarz (WINDAUS, *A.* 439, 74). — Krystalle (aus Essigester). F: 125—126°.

Monoacetyl-oktahydrocolchicein $C_{23}H_{33}O_7N = (CH_3\cdot O)_3C_{16}H_{16}(NH\cdot CO\cdot CH_3)(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Behandeln von Oktahydrocolchicein mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WINDAUS, *A.* 439, 75). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 160—161°.

H. Oxo-amine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Amine sind.)

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_7H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)* $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_9O$.

4-Amino-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}\!\!>\!\!CH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem 4-Monoxim des 1-Methyl-cyclohexandions-(3.4) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Kötz, Nussbaum, Takens, *J. pr.* [2] **90**, 370). — Das Hydrochlorid reduziert Fehlingsche Lösung. Das Hydrochlorid liefert bei der Neutralisation mit Natronlauge oder Sodalösung 2.6-Dimethyl-dekahydro-phenazin (Syst. No. 3470). — $C_7H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 171°.

4-Benzamino-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_{14}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}\!\!>\!\!CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-1-methyl-cyclohexanon-(3) und Benzoylchlorid in Kalilauge (Kötz, Nussbaum, Takens, *J. pr.* [2] **90**, 371). — Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

4-Ureido-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CH_2}\!\!>\!\!CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-1-methyl-cyclohexanons-(3) und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (Kötz, Nussbaum, Takens, *J. pr.* [2] **90**, 371). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 230°.

2.4-Diamino-1-methyl-cyclohexanon-(3) $C_7H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CH(NH_2) \cdot CO \atop CH_2 \text{———} CH_2}\!\!>\!\!CH \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 2.4-Bis-hydroxylamino-3-oxy-toluol (Syst. No. 1937) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Kötz, Nussbaum, Takens, *J. pr.* [2] **90**, 375). — $C_7H_{14}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt oberhalb 270°.

2. *Aminoderivate des 1-Methyl-cyclohexanons-(4)* $C_7H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_9O$.

2-Benzamino-1-methyl-cyclohexanon-(4) $C_{14}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot HC\!\!<\!\!{CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \atop CH_2 \text{—————} CH_2}\!\!>\!\!CO$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Aus Benzoyl-α-dihydroterpenylamin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 126) durch Oxydation mit Ozon in Eisessig (Morrell, *B.* **44**, 2563; Harries, M., *A.* **410**, 72). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Wasser. — Liefert ein bei 194° (Zers.) schmelzendes Semicarbazon (H., M.). Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei ca. 248° (Zers.) (H., M.).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus Benzoyl-β-dihydroterpenylamin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 126) durch Oxydation mit Ozon in Eisessig (Harries, Morrell, *A.* **410**, 74). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—151°.

2. Aminoderivate des 1-Methyl-4-acetyl-cyclohexans $C_9H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Amino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_9H_{17}ON = H_2N \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)—CH_2}{CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)}{>}CH_2$. *B.* Aus 2-Carbäthoxyamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 105° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 93). — Kp_{11}: 65—68°. Geht beim Aufbewahren schnell in eine bei 119—122° schmelzende Form über. Nur die flüssige Form läßt sich benzoylieren. — $C_9H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol.

Oxim $C_9H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 151° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 94).

2-Formamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{10}H_{17}O_2N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Formyl-dihydrocarvylamin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 126) bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 86). — Prismen (aus Benzol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Aceton, schwer in Äther und Petroläther. — Das p-Nitro-phenylhydrazon zersetzt sich bei 239°.

Oxim $C_{10}H_{18}O_2N_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln (aus Essigester). F: ca. 179° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 87).

Semicarbazon $C_{11}H_{20}O_2N_4 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Körnchen (aus Alkohol). F: 201° (Zers.) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 87).

2-Acetamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Acetyl-dihydrocarvylamin bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 83). — Nadeln (aus Essigester). F: 193—194°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Äther und Petroläther. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 229° (Zers.).

Oxim $C_{11}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Krystalle. Zersetzt sich bei 221° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 84).

Semicarbazon $C_{12}H_{22}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle. F: 234—235° (Zers.) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 84).

2-Benzamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-dihydrocarvylamin durch Oxydation mit Ozon in Eisessig (MORRELL, *B.* **44**, 2565; HARRIES, M., *A.* **410**, 71). Aus flüssigem 2-Amino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (H., SMITH, *A.* **410**, 93). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—219° (M.; H., M.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (H., M.). — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 252° (H., M.).

Semicarbazon $C_{17}H_{24}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: ca. 200° (HARRIES, MORRELL, *A.* **410**, 72).

2-Äthoxalylamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{13}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthoxalyl-dihydrocarvylamin bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 89). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Wasser, sehr wenig in Petroläther, unlöslich in Äther. — Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure leicht verseift. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 218—219° (Zers.).

Oxim $C_{13}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3)C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln. F: 140° (Zers.) (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 89).

Semicarbazon $C_{14}H_{24}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Niederschlag. F: 168° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 90).

2-Carbäthoxyamino-1-methyl-4-acetyl-cyclohexan $C_{12}H_{21}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Carbäthoxy-dihydrocarvylamin bei der Oxydation mit Ozon in Eisessig (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 91). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Ligroin, schwer in Petroläther. — Das p-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 200°.

Oxim $C_{12}H_{22}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Nadeln (aus Methanol). F: 144—145° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 92).

Semicarbazon $C_{13}H_{24}O_3N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_9(CH_3) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Körnchen (aus verd. Methanol). F: 181° (HARRIES, SMITH, *A.* **410**, 92).

3. Aminoderivate des 1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexanons-(3) [p-Menthanons-(3)] $C_{10}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot CH(CH_3)_2$.

2-Brom-4-anilino-p-menthanon-(3), 2-Brom-4-anilino-menthon $C_{16}H_{22}ONBr = CH_3 \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CHBr \cdot CO}{>}C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 37) durch Erwärmen mit 2 Mol Anilin in Methanol (Wallach, *A.* **437** 155), oder ohne Lösungsmittel (Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** II, 573). — Farblose Nadeln (aus Aceton); zersetzt sich oberhalb 180° (W.). Citronengelbe Prismen; erweicht bei ca. 190°, schmilzt bei 195° (Zers.) (C.).

2-Brom-4-p-toluidino-p-menthanon-(3), 2-Brom-4-p-toluidino-menthon $C_{17}H_{24}ONBr = CH_3 \cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CHBr \cdot CO}{>}C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus akt. 2.4-Dibrom-p-menthanon-(3) und p-Toluidin (Cusmano, *R. A. L.* [5] **22** II, 574). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivate des 1-Methyl-4-isopropenyl-cyclohexanons-(2) [p-Menthen-(8(9))-ons-(2)]*** $C_{10}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_8O \cdot C(CH_3):CH_2$.

Oxim des 1-Anilino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Anilino-dihydrocarvoxim, Limonennitrolanilin $C_{16}H_{22}ON_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_6H_5 \cdot NH}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{C(:N \cdot OH) \cdot CH_2}{>}CH \cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}$.

a) ***Limonen-α-nitrolanilin*** $C_{16}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_7(CH_3)[C(CH_3):CH_2]:N \cdot OH$. Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]-α-nitrolanilin *(S. 7)*. Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 140—180° Anilin und das α-Oxim des l-Carvons (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 102), beim Acetylieren bezw. Benzoylieren Acetanilid bezw. Benzanilid und das α-Oxim des l-Carvons (Deussen, Hahn, *B.* **43**, 521; Wallach, *A.* **270**, 186).

b) ***Limonen-β-nitrolanilin*** $C_{16}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_7(CH_3)[C(CH_3):CH_2]:N \cdot OH$. Linksdrehende Form, [d-Limonen]-β-nitrolanilin *(S. 8)*. Liefert beim Erhitzen sowie beim Acetylieren und Benzoylieren die gleichen Produkte wie Limonen-α-nitrolanilin (Deussen, Hahn, *B.* **43**, 521; vgl. Wallach, *A.* **270**, 187).

2. ***Aminoderivate des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Pinocamphons)*** $C_{10}H_{16}O$.

Oxim des 2-Benzylamino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Pinennitrolbenzylamin $C_{17}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} HO \cdot N:C \cdot C(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \\ \quad | \qquad\qquad CH_2 \qquad\qquad | \\ H_2C - CH - C(CH_3)_2 \end{array}$$

a) Inaktive Form *(vgl. S. 10)*. Über ein optisch nicht einheitliches, bei 122—124° schmelzendes Präparat vgl. Deussen, *A.* **374**, 118. — Das Phenylurethan dieses Präparats schmilzt bei 189,5—190°.

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus l-Pinen-nitrosochlorid und Benzylamin in Alkohol (Lynn, *Am. Soc.* **41**, 364). — Prismen (aus Alkohol). F: 144—145°. $[\alpha]_D$: —92° (in Aceton; p = 2,5).

c) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus d-Pinen-nitrosochlorid und Benzylamin in Alkohol (Lynn, *Am. Soc.* **41**, 364; vgl. a. Deussen, *A.* **374**, 118). — Prismen (aus Alkohol). F: 144° bis 145°; $[\alpha]_D$: +92° (in Aceton; p = 2,5) (L.).

N-{3-Oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)}-valeraldehyd-isoxim, Valeraldoxim-N-{3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)-äther} $C_{15}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Angeli, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus dem Hydroxylamino-oxim des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) durch kurzes Erhitzen mit Valeraldehyd in Alkohol (Cusmano, *G.* **40** II, 126). — Krystalle (aus Alkohol + Äther oder verd. Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in verd. Natronlauge. Reduziert Fehlingsche Lösung. Wird durch Alkalien und verd. Säuren rasch hydrolysiert.

$$\begin{array}{l} HO \cdot N:C \cdot C(CH_3)[N(:O):CH \cdot C_4H_9] \cdot CH \\ \quad | \qquad\qquad CH_2 \qquad\qquad | \\ H_2C - CH - C(CH_3)_2 \end{array}$$

N-{3-Oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)}-benzaldehyd-isoxim, Benzaldoxim-N-{3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicylo-[1.1.3]-heptyl-(2)-äther} $C_{17}H_{22}O_2N_2$ = HO·N:$C_{10}H_{15}$·N(:O):CH·C_6H_5. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus dem Hydroxylaminooxim des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) durch Erhitzen mit Benzaldehyd in Alkohol (CUSMANO, *G.* 40 II, 127). — Krystalle. F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr wenig in Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Erwärmen. Wird von Alkalien und verd. Säuren gespalten.

N-{3-Oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)}-4-nitro-benzaldehyd-isoxim, 4-Nitro-benzaldoxim-N-{3-oximino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptyl-(2)-äther} $C_{17}H_{21}O_4N_3$ = HO·N:$C_{10}H_{15}$·N(:O):CH·C_6H_4·NO_2. Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. 1. — *B.* Aus dem Hydroxylaminooxim des dl-α-Pinens (Syst. No. 1938) durch Kochen mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (CUSMANO, *G.* 40 II, 127). — Gelbliche Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). F: 163—165°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

3. *Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) (Camphers)* $C_{10}H_{16}O$.

α-Amino-campher und seine Derivate.

3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Amino-campher, α-Amino-campher, [Campheryl-(3)]-amin $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 10*). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Chloramin-Lösung unter Eiskühlung 3-Chloramino-campher (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2771). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 107° (F., KUNZ, *Soc.* 105, 1728).

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH——CH\cdot NH_2 \end{array}$$

3-Amino-campher-hydrazon $C_{10}H_{19}N_3 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:N\cdot NH_2\\CH\cdot NH_2\end{array}\right.$. *B.* Aus 3-Amino-campher durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1727). — Nadeln (aus Ligroin). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Wasser, unlöslich in kaltem Ligroin. $[\alpha]_D$: +250° (in Chloroform; c = 0,97). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen.

3-Amino-campher-semicarbazon $C_{11}H_{20}ON_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\CH\cdot NH_2\end{array}\right.$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von 3-Amino-campher und Semicarbazidacetat in verd. Alkohol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1729). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 141°. — Liefert beim Kochen mit Anilin 3-Amino-campher-phenylsemicarbazon.

3-Amino-campher-phenylsemicarbazon $C_{17}H_{24}ON_4 = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\CH\cdot NH_2\end{array}\right.$. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-campher-semicarbazon mit Anilin (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1729). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Methanol, schwer in Chloroform, Benzol, Essigester und Aceton, unlöslich in Ligroin.

3-[2-Chlor-anilino]-campher $C_{16}H_{20}ONCl = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl\end{array}\right.$. *B.* Durch Reduktion von 3-[2-Chlor-phenylimino]-d-campher (Ergw. Bd. XI/XII, S. 298) in Äther mit Zinkstaub und Kalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 892). — Prismen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Alkohol und Ligroin. $[\alpha]_D^{20}$: +94° (in Chloroform; c = 0,5).

3-[3-Chlor-anilino]-campher $C_{16}H_{20}ONCl = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot NH\cdot C_6H_4Cl\end{array}\right.$. *B.* Durch Reduktion von 3-[3-Chlor-phenylimino]-d-campher (Ergw. Bd. XI/XII, S. 302) in Äther mit Zinkstaub und Kalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 892). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 98—99°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +118° (in Chloroform; c = 0,5).

3-α-Naphthylamino-campher $C_{20}H_{23}ON = C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CO\\CH\cdot NH\cdot C_{10}H_7\end{array}\right.$. *B.* Aus 3-α-Naphthylimino-d-campher (Ergw. Bd. XI/XII, S. 523) in Äther durch Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 891). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, mäßig in Alkohol, unlöslich in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +115,5° (in Chloroform; c = 0,5).

3-β-Naphthylamino-campher $C_{20}H_{23}ON = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7}$. *B.* Durch Reduktion von 3-β-Naphthylimino-d-campher (Ergw. Bd. XI/XII, S. 537) in Äther mit Zinkstaub und Kalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 891). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157—158°. Unlöslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20}$: +140,5° (in Chloroform; c = 0,5).

3-[4-Nitro-benzalamino]-campher-[4-nitro-benzalhydrazon] $C_{24}H_{23}O_4N_5 = C_8H_{14}\langle{}^{C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}_{CH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Amino-campher-hydrazon und 4-Nitro-benzaldehyd (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1727). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134°.

3-Acetamino-campher $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3}$ (*S. 13*). Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in Natriumdicarbonat-Lösung bei 0° 3-Acetylchloramino-campher (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2775).

Diacetylderivat des 3-Amino-campher-hydrazons $C_{14}H_{23}O_2N_3 = C_{10}H_{17}N_3(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Amino-campher-hydrazon durch Einw. von Acetanhydrid in Benzol (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1727). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 181°.

3-Chloramino-campher $C_{10}H_{16}ONCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NHCl}$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-camphers durch Einw. von Chloramin-Lösung unter Eiskühlung (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2771). — Nadeln (aus Petroläther). F: 43°; zersetzt sich heftig bei 85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Exsiccator unter Entwicklung von Chlor und Chlorwasserstoff. Scheidet aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Liefert bei der Einw. von Natriumsulfit-Lösung 3-Amino-campher und geringe Mengen Campherchinon. Gibt bei der Einw. von Wasser das Hydrochlorid des 3-Amino-camphers, Campherchinon, Ammoniumchlorid und eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2NCl + H_2O$ (s. u.); diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3-Chloramino-campher. Beim Aufbewahren der Lösungen in Benzol oder Petroläther erhält man das Hydrochlorid des 3-Amino-camphers, geringe Mengen Campherchinon und Cyanlauronsäureanhydrid (Ergw. Bd. IX, S. 330), beim Aufbewahren in Aceton bei 0° entsteht neben dem Hydrochlorid des 3-Amino-camphers eine Verbindung $C_{16}H_{23}ON$ (s. u.). Liefert bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak α-Imino-campher; mit Anilin in Äther entsteht das Hydrochlorid des 3-Amino-camphers und Azobenzol.

Verbindung $C_{16}H_{23}ON$. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Chloramino-campher in Aceton bei 0° (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2773). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Benzol, Essigester und siedendem Ligroin.

Verbindung $C_{10}H_{16}O_2NCl + H_2O$. *B.* Aus 3-Chloramino-campher durch Behandeln mit Wasser oder konz. Schwefelsäure (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2774). — Prismen (aus Essigester + Ligroin), Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 95° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Macht aus Kaliumjodid-Lösung Jod frei. Geht beim Aufbewahren über Natronkalk in eine bei 227° schmelzende Verbindung über, die beim Behandeln mit heißem Wasser Camphersäureimid liefert. Liefert beim Erhitzen auf 100° Camphersäureimid.

3-Acetylchloramino-campher $C_{12}H_{18}O_2NCl = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Acetamino-campher durch Einw. von Natriumhypochlorit in Natriumdicarbonat-Lösung bei 0° (FORSTER, SCHLAEPFER, *Soc.* 105, 2775). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 78°. Leicht löslich in Methanol, Ligroin und Aceton. — Macht aus Kaliumjodid Jod frei. Bei der Einw. von Ammoniak erhält man 3-Acetamino-campher.

3-Benzolsulfamino-campher $C_{16}H_{21}O_3NS = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und Benzolsulfochlorid in Natronlauge (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1730). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. $[\alpha]_D$: +85,6° (in Chloroform; c = 1). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge Campherchinon, Benzolsulfinsäure und Ammoniak.

3-p-Toluolsulfamino-campher $C_{17}H_{23}O_3NS = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (FORSTER, KUNZ, *Soc.* 105, 1730). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester.

$[\alpha]_D$: + 87,3° (in Chloroform; c = 1,1). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge Campherchinon, p-Toluolsulfonsäure und Ammoniak. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 184° bis 185° (F., K., *Soc.* **105**, 1729).

N-[Campheryl-(3)]-[d-campher]-β-sulfonsäureamid, [d-Campher]-β-sulfonsäure-[campheryl-(3)-amid] $C_{20}H_{31}O_4NS = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}O\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 3-Amino-campher und [d-Campher]-β-sulfochlorid (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1730). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 169°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. $[\alpha]_D$: —35° (in Chloroform; c = 1).

Dioxim $C_{20}H_{33}O_4N_3S = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot OH\end{matrix}\right.$. Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 179,5° (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1731).

N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-benzolsulfonsäureamid, Benzolsulfonsäure-[methyl-campheryl-(3)-amid] $C_{17}H_{23}O_3NS = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 3-Methyl-amino-campher und Benzolsulfochlorid in Natronlauge oder Pyridin (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1731). — Prismen (aus Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in kaltem Ligroin. $[\alpha]_D$: + 85° (in Chloroform; c = 1).

N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-p-toluolsulfonsäureamid, p-Toluolsulfonsäure-[methyl-campheryl-(3)-amid] $C_{18}H_{25}O_3NS = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\ CH\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1731). — Prismen (aus Alkohol). F: 88°. $[\alpha]_D$: + 82° (in Chloroform; c = 1).

Di-p-toluolsulfonylderivat des 3-Amino-campher-hydrazons $C_{24}H_{31}O_4N_3S_2 = C_{10}H_{17}N_3(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Amino-campher-hydrazon und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1727). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 190°.

β-Amino-campher und seine Derivate.

6(oder 1¹)-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 6(oder 1¹)-Amino-campher, β-Amino-campher, [Campheryl-(6 oder 1¹)]-amin, Isoaminocampher $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formeln (*S. 17*).

$$\begin{matrix}H_2N\cdot HC-C(CH_3)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH-CH_2\end{matrix}\qquad \text{oder}\qquad \begin{matrix}H_2C-C(CH_2\cdot NH_2)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2\quad |\\ H_2C-CH-CH_2\end{matrix}$$

B. Aus β-Campholensäurenitril durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 66). Aus β-Brom-d-campher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 83) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (F., H., *Soc.* **103**, 67). — Bei der Destillation des Hydrochlorids im Vakuum findet Umlagerung in eine isomere Verbindung $C_{10}H_{17}ON$ (s. u.) statt. Bei der Einw. von Hydrazinacetat auf das Hydrojodid in Wasser erhält man das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460) und ein Produkt, das im Exsiccator unter Wasserabspaltung in eine Verbindung $C_{10}H_{16}N_2$ (s. u.) übergeht. Liefert mit Semicarbazid zwei isomere Verbindungen $C_{11}H_{19}O_2N_3$ (s. u.). Gibt bei der Einw. von Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung α-Campholensäureamid. Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid in Äther erhält man β-p-Toluolsulfamino-campher.

Verbindung $C_{10}H_{17}ON$. Zur Konstitution vgl. FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 64. — *B.* Aus dem Hydrochlorid des β-Amino-camphers durch Destillation bei ca. 180° unter 30 mm Druck (F., H., *Soc.* **103**, 68). — Nadeln (aus Wasser). F: 71°. — Geht beim Aufbewahren in β-Campholensäureamid über. Liefert bei der Einw. von Chlor oder Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat β-Chlor-d-campher bezw. β-Brom-d-campher. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin erhält man β-Campholensäureamid, in Natronlauge α-Campholensäureamid.

Verbindung $C_{10}H_{16}N_2$. *B.* Man setzt das Hydrojodid des β-Amino-camphers mit Hydrazinacetat in Wasser um, filtriert vom Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure ab und bewahrt das aus der Mutterlauge erhaltene Reaktionsprodukt im Exsiccator einige Wochen auf (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 67). — F: 178°. $[\alpha]_D$: + 31,1° (in Chloroform; c = 1).

Verbindung $C_{11}H_{19}O_2N_3$ vom Schmelzpunkt 162°. *B.* Aus β-Amino-campher-acetat und Semicarbazidacetat in wäßr. Lösung, neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 145° (S. 355) (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 68). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 162°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure das Lacton der Oxydihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460).

Verbindung $C_{11}H_{19}O_2N_3$ vom Schmelzpunkt 145°. *B.* s. beim Isomeren vom Schmelzpunkt 162°. — Krystallpulver (aus Petroläther). F: 145°; wird bei weiterem Erhitzen fest und geht dabei in das bei 162° schmelzende Isomere über (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 69). Löslich in Petroläther.

β-p-Toluolsulfamino-campher, N-p-Toluolsulfonyl-isoaminocampher $C_{17}H_{23}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_8H_{13}<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus β-Amino-campher und p-Toluolsulfochlorid in Äther (FORSTER, HOWARD, *Soc.* **103**, 66). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 115° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Wasser das Lacton der Oxy-dihydro-β-campholensäure (Syst. No. 2460).

4. *Aminoderivat des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(3) (Epicamphers)* $C_{10}H_{16}O$.

2-Amino-epicampher und seine Derivate.

2-Amino-epicampher $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α- und β-Isonitrosoepicampher (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 325, 326) durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1354; BREDT, PERKIN, *Soc.* **103**, 2212; *J. pr.* [2] **89**, 242). — Krystalle (aus Petroläther). F: 168° bis 169° (F., SP.), 168—170° (B., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Wasser (F., SP.; B., P.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., SP.). $[\alpha]_D$: +15,0° (in Benzol; c = 6) (B., P.), +11,9° (in Alkohol; c = 1) (F., SP.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze (F., SP.). Liefert bei tagelangem Erwärmen auf 50° eine Verbindung $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C:N-CH\\CH\cdot N:C\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$ (Syst. No. 3484) (F., SP.). — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich oberhalb 250° (F., SP.). — $2C_{10}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 222° (Zers.) (F., SP.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — **Pikrat** $C_{10}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183° (Zers.) (F., SP.). Leicht löslich in Alkohol.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CH\cdot NH_2 \\ \quad|\qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C—CH———CO \end{array}$$

Oxim $C_{10}H_{18}ON_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH_2\\C:N\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Amino-epicampher durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat und Natriumcarbonat in Wasser (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1356). — Blättchen mit 0,5 H_2O (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei ca. 115°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann bei ca. 140°. $[\alpha]_D$: —20° (in Chloroform; c = 1,2). — Geht beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd im Exsiccator in eine bei 153° schmelzende, optisch inaktive **Verbindung** $C_{10}H_{16}ON_2$ über.

2-Benzalamino-epicampher $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 84° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1356). $[\alpha]_D$: +298,5° (in Chloroform; c = 0,4).

2-Benzamino-epicampher $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}$. Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 144° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1355). $[\alpha]_D$: —24,2° (in Chloroform; c = 1,4).

O.N-Dibenzoat des 2-Amino-epicampheroxims $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\C:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. Prismen (aus verd. Methanol). F: 184° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1357). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —36,8° (in Chloroform; c = 1).

2-[ω-Phenyl-ureido]-epicampher $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}$. Nadeln (aus verd. Methanol). F: 181° (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **101**, 1356). $[\alpha]_D$: +35,5° (in Chloroform; c = 1).

2-Benzolsulfamino-epicampher $C_{16}H_{21}O_3NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5\\CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Amino-epicampher und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**,

1732). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 231°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Bei der Hydrolyse mit verd. Natronlauge erhält man Campherchinon, Benzolsulfinsäure und Ammoniak.

2-p-Toluolsulfamino-epicampher $C_{17}H_{23}O_3NS = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CH\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ CO\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Amino-epicampher und p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung (FORSTER, KUNZ, *Soc.* **105**, 1732). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 177°. $[\alpha]_D$: —16,6° (in Chloroform; c = 1).

c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) $C_{11}H_{16}O$.

3-Dimethylaminomethylen-campher, „Dimethylcamphoformenamin" $C_{13}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel (*S. 19*). *B.* Aus 3-Oxymethylen-d-campher und Dimethylamin in Methanol + Alkohol (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 131). — F: 63—64°. Kp_{12}: 159—162°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;|\qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{———}C:CH\cdot N(CH_3)_2 \end{array}$$

3-Dibenzylaminomethylen-campher, „Dibenzylcamphoformenamin" $C_{25}H_{29}ON = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ C:CH\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2\end{smallmatrix}$ (*S. 20*). *B.* Zur Bildung aus Campheroxalsäure und Dibenzylamin vgl. TINGLE, BATES, *Am. Soc.* **32**, 1514.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{24}O$.

Humulennitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (*S. 21*). Ist im wesentlichen identisch mit α-Caryophyllen-nitrolbenzylamin (DEUSSEN, *J. pr.* [2] **83**, 483; *A.* **388**, 149; *Z. ang. Ch.* **36**, 348; *J. pr.* [2] **120**, 133; vgl. dagegen CHAPMAN, *Soc.* **1928**, 785; **1929**, 359).

α-Caryophyllen-nitrolbenzylamin $C_{22}H_{32}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (*S. 21*). Ist im wesentlichen identisch mit Humulennitrolbenzylamin, s. o.

Über ein Caryophyllen-nitrolbenzylamin aus regeneriertem Caryophyllen s. Ergw. Bd. V, S. 224.

„Caryophyllen-nitrolanilin" $C_{21}H_{30}ON_2 = HO\cdot N:C_{15}H_{23}\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Isocaryophyllen-α-nitrosochlorid durch Einw. von Anilin in Benzol (DEUSSEN, *A.* **359**, 254). — F: 187,25° (D., *J. pr.* [2] **85**, 487). $[\alpha]_D^{20}$: +90,6° (in Benzol; p = 0,3), +108,9° (in Benzol; p = 1) (D., *J. pr.* [2] **85**, 487; **86**, 428).

d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Aminoderivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$.

2-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

2-Amino-benzaldehyd, o-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (*S. 21*). *B.* In geringer Ausbeute aus 2-Nitro-benzaldehyd durch Einw. von 3 Mol Wasserstoff in Essigsäure bei Gegenwart von kolloidalem Platin (NORD, *B.* **52**, 1711). Zur Bildung aus N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure vgl. FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2084. — Lichtabsorption der Lösung in alkoh. Salzsäure: BALY, KRULLA, *Soc.* **101**, 1474. Fluorescenz der Lösung in Alkohol: B., K. — Gibt beim Erhitzen mit Jodbenzol und wasserfreier Soda in Gegenwart von Kupferpulver und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure Acridin (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1313). Gibt mit Hydrindon-(1) in alkoh. Kalilauge 1-Oxo-2-[2-amino-benzal]-hydrinden und etwas Indeno-(1'.2':2.3)-chinolin (Syst. No. 3090) (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 563), in verd. Salzsäure Indeno-(1'.2':2.3)-chinolin (NOELTING, HERZBAUM, *B.* **44**, 2589). Liefert beim Erhitzen mit Diacetonitril im Rohr auf 120° 2-Methyl-3-cyan-chinolin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 27); beim Erhitzen mit Benzoacetodinitril (Ergw. Bd. X, S. 322) in Alkohol auf 180° erhält man 2-Phenyl-3-cyan-chinolin (v. M.). Gibt, diazotiert und mit

α-Naphthol gekuppelt, einen Azofarbstoff, der sich beim Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln in 2-[4-Oxy-naphthyl-(1)]-indazolon (Syst. No. 3567) umlagert; reagiert analog mit β-Naphthol (FRIEDLÄNDER, LENK, *B.* **45**, 2084 Anm. 3; vgl. BAMBERGER, LUBLIN, *B.* **42**, 1693). Gibt mit 2.4.6-Trioxy-pyridin oder mit 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin bei 160° bezw. in

I. (OH, CH, N, N, ·OH) II. (C_6H_4, CH, N, N, $N—C_6H_4$, CH, ·OH)

siedendem Wasser oder siedendem Eisessig die Verbindungen I (Syst. No. 3538) und II (Syst. No. 3842) (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* **52**, 486). Liefert beim Erhitzen mit 1 oder 2 Mol Indol im Rohr auf 140—160° [2-Amino-phenyl]-diindolyl-(3)-methan (HOSCHEK; *B.* **49**, 2586). Gibt bei der Kondensation mit Indoxyl bezw. Indoxylsäure Chindolin (Syst. No. 3489) (NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3512); reagiert analog mit 3-Oxy-thionaphthen (N., ST.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 222° (ELIASBERG, FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 1753; KNÖPFER, *M.* **31**, 97).

Funktionelle Derivate des 2-Amino-benzaldehyds.

2-Amino-benzaldehyd-hydrazon, 2-Amino-benzalhydrazin $C_7H_9N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-benzaldazin durch Kochen mit Hydrazinhydrat (FRANZEN, EICHLER, *J. pr.* [2] **82**, 249). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). F: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger löslich in Benzol und Ligroin. Die Schmelze fluoresciert. — Dipikrat $C_7H_9N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotgelber Niederschlag (aus Benzol). F: 188°.

2-[2.4-Dinitro-anilino]-benzaldehyd $C_{13}H_9O_5N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2.4-Dinitro-anilin mit 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreier Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1313). — Krystalle (aus Eisessig). F: 194°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 2.4-Dinitro-acridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt.

2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-4-amino-toluol mit 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreier Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1316). Durch Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit 4-Chlor-3-nitro-toluol, wasserfreier Soda, Kupferpulver und Naphthalin auf 220° (M., ST.). — Tiefbraune Blättchen (aus Methanol). F: 123°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Nitro-2-methyl-acridin. Gibt beim Kochen mit 3-Nitro-4-amino-toluol, Quecksilbersulfat und Nitrobenzol 4-Nitro-2-methyl-acridon oder 4-Nitro-2-methyl-acridin. — Verbindung mit 3-Nitro-4-[2-chlor-benzalamino]-toluol $C_{14}H_{12}O_3N_2 + C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Methanol). F: 127°.

2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-benzaldoxim $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-[2-Nitro-4-methyl-phenylamino]-benzaldehyd durch Einw. von Hydroxylamin in verd. Alkohol (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1317). — Rote Krystalle (aus Toluol). F: 160—161°.

1-[α-(2-Acetamino-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[2-Acetamino-benzal]-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 2-Acetamino-benzaldehyd und rechtsdrehendem 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2) (S. 289) in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 207). — Krystallpulver. F: 198° bis 200°. Fast unlöslich in Benzin.

Bernsteinsäure-mono-[2-formyl-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit 2-Amino-benzaldehyd in Xylol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1979). — Prismen (aus Methyläthylketon). F: 114—115°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Sodalösung oder verd. Natronlauge Carbostyryl-essigsäure-(3).

2-Formyl-anilinoessigsäure, N-[2-Formyl-phenyl]-glycin $C_9H_9O_3N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure oder 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid durch Kochen mit schwefliger Säure oder $Na_2S_2O_4$-Lösung (GLUUD, *B.* **48**, 421; D.R.P. 286761; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 249). In geringerer Ausbeute aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid durch Kochen mit 5 n-Schwefelsäure (G., *Soc.* **103**, 1254). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhält

man je nach den Bedingungen 2-Carboxy-anilinoessigsäure oder Indigo (G., *Soc.* **103**, 1254). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Indol (G., *B.* **48**, 422; D.R.P. 287282; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 249). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei ca. 217° (G., *B.* **48**, 423). — $Ca(C_9H_8O_3N)_2+3H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (G., *B.* **48**, 423). — Bariumsalz. Gelbe Krystalle. — Weitere Salze: G.

2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure, N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-glycin $C_9H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure-amid durch Kochen mit Natronlauge (GLUUD, *Soc.* **103**, 1253). — Schwach gelbliche Krystalle (aus verd. Methanol). F: 134° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht löslich in Chloroform und heißem Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit schwefliger Säure oder $Na_2S_2O_4$-Lösung 2-Formyl-anilinoessigsäure (G., *B.* **48**, 422; D.R.P. 286761; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 249). Gibt mit Acetaldehyd eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (s. u.); reagiert analog mit anderen Aldehyden (G., *B.* **48**, 428; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 251).

Verbindung $C_{11}H_{12}O_3N_2$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH\cdot CH_3(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure durch Einw. von Acetaldehyd oder Paraldehyd (G., *B.* **48**, 428; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 251). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 190° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, etwas löslich in heißem Chloroform und Xylol, sehr wenig löslich in Äther.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_3N_2$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH\cdot C_2H_5(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure durch Einw. von Propionaldehyd (G., *B.* **48**, 429). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH\cdot C_6H_5(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure durch Einw. von Benzaldehyd (G., *B.* **48**, 430; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 204—205° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{18}H_{16}O_3N_2$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure durch Einw. von Zimtaldehyd (G., *B.* **48**, 431). — Gelbe Spieße (aus Alkohol). F: 166—167° (Zers.).

2-Acetoximinomethyl-anilinoessigsäure, N-[2-Acetoximinomethyl-phenyl]-glycin $C_{11}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (GLUUD, *B.* **48**, 424). — Platten (aus Wasser). F: ca. 149—150° (Zers.).

2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid, N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-glycin-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 2-Amino-benzaldoxim mit Chloracetamid bei Gegenwart von Calciumcarbonat in wäßr. Lösung (GLUUD, *Soc.* **103**, 1252). — Prismen (aus Wasser). F: 212—214° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 210—220° 2-Carboxy-anilinoessigsäure und Indigo. Beim Kochen mit 2 n-Natronlauge erhält man 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäure. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2-Cyan-anilinoessigsäure (G.). Beim Kochen mit 5 n-Schwefelsäure (G., *Soc.* **103**, 1254) oder beim Kochen mit schwefliger Säure oder $Na_2S_2O_4$-Lösung (G., *B.* **48**, 421; D.R.P. 286761; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 249) entsteht 2-Formyl-anilinoessigsäure. Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung die Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (s. u.), mit Acetaldehyd die Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N_3$ (S. 359), mit Glyoxal die Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N_3$ (S. 359) (G., *B.* **48**, 426, 430; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250).

Verbindung $C_{10}H_{10}O_3N_2$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO_2H)}{>}CH_2(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus der Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_3$ (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (G.). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (G., *B.* **48**, 427), ca. 215° (G., D.R.P. 286762). Fast unlöslich in Äther, Chloroform und Essigester. — Liefert beim Erwärmen mit schwefliger Säure 2-Formyl-anilinoessigsäure.

Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_3$ $\left[=C_6H_4{<}{CH:N\cdot O \atop N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)}{>}CH_2(?)\right]$. *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid durch Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung (GLUUD, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250). — Gelbe Tafeln oder Platten (aus Alkohol).

F: 233—234° (Zers.). Löslich in Methanol, fast unlöslich in Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit schwefliger Säure 2-Formyl-anilinoessigsäure.

Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N_3$ $\left[= C_6H_4 < \frac{CH:N\cdot O}{N(CH_2\cdot CO\cdot NH_2)} > CH\cdot CH_3(?)\right]$. Zur Konstitution vgl. Gluud, *B.* **48**, 426; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 250. — *B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid durch Erwärmen mit Acetaldehyd in wäßr. Lösung (G.). — Krystalle. F: ca. 233°.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid mit einer aus der Natriumdisulfit-Verbindung des Glyoxals und verd. Schwefelsäure erhaltenen Lösung (Gluud, *B.* **48**, 430; D.R.P. 286762; *C.* **1915** II, 861; *Frdl.* **12**, 251). — Gelbe, schwach rotstichige Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich von ca. 205° an. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sonst schwer löslich.

3-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

3-Amino-benzaldehyd, m-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 28)*. *B.* Lösungen der Salze des 3-Amino-benzaldehyds entstehen, wenn man technischen Nitrobenzaldehyd mit siedender wäßriger $Na_2S_2O_4$-Lösung reduziert und aus dem Reaktionsgemisch 2-Amino-benzaldehyd durch Kochen mit Säuren als Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd] ausfällt (Bayer & Co., D.R.P. 218364; *C.* **1910** I, 876; *Frdl.* **10**, 162).

3-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd, N-[3-Formyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus N-[3-Formyl-phenyl]-phthalimid durch Erwärmen mit Sodalösung und Natronlauge auf dem Wasserbad (Gelmo, *J. pr.* [2] **88**, 817). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in warmem Alkohol, Methanol, Eisessig und Essigester, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform und Wasser. — Das Phenylhydrazon beginnt bei 207° sich zu zersetzen und schmilzt bei ca. 216—217°.

3-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldoxim, N-[3-Oximinomethyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd durch Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol (Gelmo, *J. pr.* [2] **88**, 819). — Gelbliche Blättchen. Zersetzt sich von ca. 130° an, F: 177—178°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Pyridin, warmem Eisessig und Essigester, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

6-Chlor-3-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Aus der Disulfitverbindung des 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyds durch Reduktion (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.; vgl. Höchster Farbw., D.R.P. 62950; *Frdl.* **3**, 62). — Verwendung zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe: Bayer & Co., D.R.P. 223879, 226348, 233036, 235155; *C.* **1910** II, 522, 1259; **1911** I, 1165; II, 117; *Frdl.* **10**, 245, 248, 221, 222.

5-Brom-3-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-3-nitro-benzaldehyd durch Reduktion mit Natriumdisulfid in alkoh. Lösung (Blanksma, *C.* **1912** II, 1965). — Gibt bei Einw. von Brom in verd. Schwefelsäure 2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzaldehyd.

2.4.6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd $C_7H_4ONBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CHO$ *(S. 29)*. *B.* Aus amorphem, kondensiertem 3-Amino-benzaldehyd durch Einw. von Brom in Eisessig (Fuchs, *M.* **36**, 134). — Schwach grünstichige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (F.), 139° (Blanksma, *Chem. Weekbl.* **9** [1912], 864). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser (F.), schwer löslich in Benzin (B.). — Gibt beim Diazotieren und Verkochen mit Alkohol 2.4.6-Tribrom-benzaldehyd (B., *C.* **1912** II, 1965; vgl. F.).

2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzaldehyd $C_7H_3ONBr_4 = H_2N\cdot C_6Br_4\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-3-amino-benzaldehyd durch Behandeln mit Brom und verd. Schwefelsäure (Blanksma, *C.* **1912** II, 1965). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Alkohol.

4-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

4-Amino-benzaldehyd, p-Amino-benzaldehyd $C_7H_7ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 29)*. *B.* Aus 4-Nitro-toluol, 4-Nitro-benzylalkohol und 4-Nitro-benzaldehyd durch Kochen mit alkoh. Natriumdisulfid-Lösung (Blanksma, *C.* **1910** I, 260). — Leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1643, 1649. — Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 223462; *C.* **1910** II, 352; *Frdl.* **10**, 213. — Erscheint nach Verabreichung an Kaninchen im Harn als 4-Acetamino-benzoesäure (Ellinger, Hensel, *H.* **91**, 35; H., *H.* **93**, 407).

Funktionelle Derivate des 4-Amino-benzaldehyds.

4-Amino-benzaldehyd-anil, [4-Amino-benzal]-anilin $C_{13}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH$: $N \cdot C_6H_5$ *(S. 30)*. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther (Rossi, *G.* **44** II, 263). — Pikrat. Ziegelrote Nadeln. Explodiert oberhalb 150°.

Bis-[4-amino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diamino-benzaldazin $C_{14}H_{14}N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N-]_2$ *(S. 31)*. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (Pascal, Normand, *Bl.* [4] **9**, 1063). — Beginnt sich bei ca. 307° unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak zu zersetzen (P., N.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe (Kauffmann, Burckhardt, *B.* **46**, 3809).

4-Dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ *(S. 31)*. *B.* Zur Bildung aus Dimethylanilin, Formaldehyd und 4-Nitroso-dimethylanilin vgl. Ingvaldsen, Bauman, *J. biol. Chem.* **41**, 146; Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 208. — F: 74—75° (Pfeiffer, *A.* **383**, 138). Ultraviolettes Absorptionsspektrum des Dampfes und der alkoh. Lösung: Purvis, *Soc.* **103**, 1643, 1650. Lichtabsorption der Lösung in alkoh. Salzsäure: Baly, Krulla, *Soc.* **101**, 1474. Fluorescenz der Lösungen in Alkohol: B., K. — Geschwindigkeit der Oxydation durch Sauerstoff bei 80° und 131°: Staudinger, *B.* **46**, 3531. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol 4-Dimethylamino-benzylalkohol und α.α'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Clemo, Smith, *Soc.* **1928**, 2423, 2424; vgl. Rousset, *Bl.* [3] **11**, 318), bei der elektrolytischen Reduktion in verd. Schwefelsäure an einer Bleikathode 4-Dimethylamino-benzylalkohol und andere Produkte (Cl., S.; vgl. Schepss, *B.* **46**, 2574), bei der elektrolytischen Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Cadmiumkathoden bei 55° Äthyl-[4-dimethylamino-benzyl]-äther (Sch.). Gibt mit Natriumnitrit in Salzsäure bei —12° p-Nitroso-dimethylanilin, 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd und 4-Methylnitrosamino-benzaldehyd (Klaus, Baudisch, *B.* **51**, 1046). Geschwindigkeit der Reaktion mit Allylbromid in Alkohol bei 40°: Thomas, *Soc.* **103**, 599. Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in verd. Alkohol 4-Dimethylamino-benzoin; reagiert analog mit 4-Chlorbenzaldehyd (Staudinger, *B.* **46**, 3537; vgl. Jenkins, Bigelow, Buck, *Am. Soc.* **52**, 5200; J., *Am. Soc.* **53**, 3116). Liefert bei der Kondensation mit Acetophenon in alkal. Lösung ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon (Sachs, Lewin, *B.* **35**, 3576; MacLean, Widdows, *Soc.* **105**, 2173) und β-[4-Dimethylamino-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-propan(?) (MacL., W.). Gibt beim Erwärmen mit Desoxybenzoin in Gegenwart von Piperidin ms-[4-Dimethylamino-benzal]-desoxybenzoin (Kauffmann, *B.* **50**, 637). Beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 120° entsteht α.α-Diphenyl-β-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen; Geschwindigkeit dieser Reaktion: Staudinger, Kon, *A.* **384**, 92. Kondensiert sich mit 4-Nitro-phenylessigsäure in Gegenwart von Piperidin bei 120° zu 4'-Nitro-4-dimethylamino-stilben (Pfeiffer, *B.* **48**, 1796). Gibt mit Phenylisocyanat in Benzol im Rohr bei 190° [4-Dimethylamino-benzal]-anilin (Staudinger, Endle, *B.* **50**, 1044). — Das 4-Nitro-phenylhydrazon schmilzt bei 186° (Vecchiotti, *G.* **43** II, 641; *R. A. L.* [5] **22** II, 76). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 219417; *C.* **1910** I, 975; *Frdl.* **10**, 205; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. No. 777, 805, 925. — Farbenreaktionen mit verschiedenen isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen: Joachimowitz, *Bio. Z.* **82**, 327; Salkowski, *Bio. Z.* **97**, 123; Wasicky, *Fr.* **54**, 394; Herzfeld, *H.* **77**, 280.

$C_9H_{11}ON + 2HCl$. Dampfdruck von Chlorwasserstoff über dem Dihydrochlorid zwischen 0° (150 mm) und 30,5° (740 mm): Ephraim, *B.* **47**, 1840. — $2C_9H_{11}ON + SnCl_4$. Kanariengelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Pfeiffer, *A.* **383**, 138). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — $2C_9H_{11}ON + SnBr_4$. Kanariengelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Pf.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, etwas löslich in heißem Benzol. Wird durch warmes Wasser zersetzt. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_6N_3$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 91° (korr.) (Sudborough, Beard, *Soc.* **97**, 791).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-anil, [4-Dimethylamino-benzal]-anilin $C_{15}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ *(S. 33)*. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Phenylisocyanat in Benzol im Rohr bei 190° (Staudinger, Endle, *B.* **50**, 1044). — Farblose Nadeln (aus Äther), grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol) (Ismailski, Ж. **50**, 179; *C.* **1923** III, 1356). Absorptionsspektrum der freien Base in Alkohol, Äther und Eisessig und der Hydrobromide in Alkohol und Acetanhydrid: Ismailski, Ж. **47**, 77; **50**, 181; *C.* **1916** I, 704; **1923** III, 1356. — $C_{15}H_{16}N_2 + HBr$. Orangefarbene bis zinnoberrote Krystalle (aus Alkohol) (I., Ж. **50**, 180). Löslich in Chloroform. — $C_{15}H_{16}N_2 + 2HBr$. Gelb. F: 160° (Zers.) (I.). Löslich in Alkohol und Acetanhydrid. Zersetzt sich allmählich an der Luft. — $C_{15}H_{16}N_2 + HI$.

Zinnoberrote Tafeln. F: 207° (I.). — $C_{15}H_{16}N_2 + 2HI$(?). Braunrote Blättchen. Beständig an der Luft (I.). — $C_{15}H_{16}N_2 + HBr + SnBr_4$. Schwarze Nadeln. Sehr leicht löslich in Acetanhydrid, löslich in Alkohol (I.).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-methoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-p-anisidin $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ *(S. 34)*. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylisocyanat und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1045).

1-[α-(4-Dimethylamino-benzalamino)-benzyl]-naphthol-(2), N-[4-Dimethyl-amino-benzal]-{α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-benzylamin} $C_{26}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. Rechtsdrehende Form. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und rechtsdrehendem 1-[α-Amino-benzyl]-naphthol-(2) (S. 289) in Alkohol (BETTI, CONESTABILE, *G.* **46** I, 207). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219—220°. $[\alpha]_D^{15-16}$: +704° (in Benzin; p = 1).

4.4'-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-diphenylamin $C_{30}H_{31}N_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_2NH$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4.4'-Diamino-diphenylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Schwarze Krystalle (aus Toluol). F: 222°.

2-Nitro-N.N'-bis-[4-dimethylamino-benzal]-benzidin $C_{30}H_{29}O_2N_5 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2-Nitro-benzidin in Alkohol (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol + Xylol).

2.2'-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-stilben $C_{32}H_{32}N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und hochschmelzendem 2.2'-Diamino-stilben in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 227°.

4.4'-Bis-[4-dimethylamino-benzalamino]-stilben $C_{32}H_{32}N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Diamino-stilben und 4-Dimethylamino-benzaldehyd auf 200° (VERNET, *C.* **1913** I, 2130). — Gelbrote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 233°.

4-Dimethylamino-benzaldoxim $C_9H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ *(S. 35)*. — $C_9H_{12}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 170° (Zers.) (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2875).

4-Dimethylamino-benzaldoxim-methyläther $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim durch Kochen mit Methyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2876). — Wohlriechende Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 69°. — $C_{10}H_{14}ON_2 + HCl$. Krystalle. F: 118—122°.

4-Dimethylamino-benzaldoxim-acetat $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim durch Erwärmen mit Acetanhydrid (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2875). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108°.

O-Carbäthoxy-4-dimethylamino-benzaldoxim $C_{12}H_{16}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (BRADY, DUNN, *Soc.* **109**, 679). — Tafeln (aus Alkohol). F: 118°. Färbt sich langsam grünlich.

Höherschmelzendes O-Anilinoformyl-4-dimethylamino-benzaldoxim, Carbanilsäurederivat des 4-Dimethylamino-benz-anti-aldoxims[1]) $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Carbanilsäurederivat des 4-Dimethylamino-benz-syn-aldoxims beim Aufbewahren oder bei kurzem Kochen mit Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2878). — Tafeln (aus Alkohol). F: 152° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4-Dimethylamino-benzaldoxim und Anilin.

Niedrigerschmelzendes O-Anilinoformyl-4-dimethylamino-benzaldoxim, Carbanilsäurederivat des 4-Dimethylamino-benz-syn-aldoxims[1]) $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim und Phenylisocyanat in Äther (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**, 2877). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol), F: 117° (Zers.). — Geht beim Aufbewahren oder bei kurzem Kochen mit Alkohol in das Carbanilsäurederivat des 4-Dimethylamino-benz-anti-aldoxims über; bei tagelangem Kochen mit Alkohol entstehen N.N'-Diphenyl-harnstoff, 4-Dimethylamino-benzonitril und 4-Dimethylamino-benzaldoxim. Beim Kochen mit Natronlauge erhält man Anilin, 4-Dimethylamino-benzonitril und geringe Mengen 4-Dimethylamino-benzaldoxim.

O-Diphenylaminoformyl-4-dimethylamino-benzaldoxim, Diphenylcarbamidsäurederivat des 4-Dimethylamino-benzaldoxims $C_{22}H_{21}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim und Diphenylcarbamidsäurechlorid bei Gegenwart von Natriumäthylat in siedendem Alkohol (BRADY, DUNN, *Soc.* **105**,

---

[1]) Zur Konfiguration vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 121 Anm. 1.

2876). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 171° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in siedendem Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge erhält man Diphenylamin, 4-Dimethylamino-benzonitril und geringe Mengen 4-Dimethylamino-benzaldoxim.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{14}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 36)*. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzaldazin bei der Einw. von Semicarbazid-hydrochlorid und Kaliumacetat in verd. Essigsäure (Knöpfer, *M.* **32**, 760). Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon und überschüssigem Semicarbazid-acetat in verd. Alkohol (K., *M.* **31**, 101). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 221—222° und schmilzt dann bei 250° (K., *M.* **31**, 100). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat-Lösung und konz. Schwefelsäure: Henderson, Heilbron, *Soc.* **107**, 1744. — Addition von Chlorwasserstoff: H., H., *Soc.* **107**, 1751. Liefert bei der Einw. von Hydrazinsulfat und Soda 4.4'-Bis-dimethylamino-benzaldazin (K., *M.* **32**, 760). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 4-Dimethylamino-benzaldehyd-phenylhydrazon (K., *M.* **31**, 101).

Bis-[4-dimethylamino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzaldazin $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$ *(S. 36)*. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon durch Einw. von Hydrazinsulfat und Soda (Knöpfer, *M.* **32**, 760). — Gibt mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Essigsäure 4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon.

4-Äthylamino-benzaldehyd-anil, [4-Äthylamino-benzal]-anilin $C_{15}H_{16}N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Amino-benzal]-anilin und Äthyljodid in siedendem Benzol (Rossi, *G.* **44** II, 263). — Rote Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich bei 150°.

4-Diäthylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{15}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CHO$ *(S. 36)*. Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Bayer & Co., D.R.P. 238487, 254122, 278423, 286433; *C.* **1911** II, 1185; **1913** I, 133; **1914** II, 1013; **1915** II, 640; *Frdl.* **10**, 223; **11**, 232; **12**, 209, 212.

4-Acetamino-benzylidendiacetat, 4-Acetamino-benzaldiacetat $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (Blanksma, *C.* **1910** I, 260). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Äther.

Bis-[4-acetamino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-acetamino-benzaldazin $C_{18}H_{18}O_2N_4 = [CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-benzaldazin durch Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig (Kauffmann, Burckhardt, *B.* **46**, 3810). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 260—261°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

Bis-[4-benzamino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-benzamino-benzaldazin $C_{28}H_{22}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-benzaldazin und Benzoylchlorid in Pyridin (Kauffmann, Burckhardt, *B.* **46**, 3810). — Gelblich. Schmilzt oberhalb 285°. Sehr wenig löslich außer in Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

4-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd, N-[4-Formyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus N-[4-Formyl-phenyl]-phthalimid durch Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad (Gelmo, *J. pr.* [2] **88**, 824). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 139—140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Methanol, Alkohol, Essigsäure, Essigester und Pyridin, sehr wenig löslich in warmem Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. — Das Phenylhydrazon beginnt sich oberhalb 210° zu zersetzen und schmilzt unscharf bei 231—233°.

4-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldoxim, N-[4-Oximinomethyl-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{12}O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-[2-Carboxy-benzamino]-benzaldehyd durch Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol (Gelmo, *J. pr.* [2] **88**, 827). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 170° an, F: 176°. Sehr leicht löslich in Aceton und Pyridin in der Kälte, in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, schwer in Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Wasser, unlöslich in Äther.

Bis-[4-benzolsulfonylamino-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-benzolsulfonylamino-benzaldazin $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2 = [C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-benzaldazin und Benzolsulfochlorid in Pyridin (Kauffmann, Burckhardt, *B.* **46**, 3810). — Gelbliche Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 250°. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

4-Methylnitrosamino-benzaldehyd $C_8H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch Einw. von Natriumnitrit in Salzsäure bei —12°, neben anderen Produkten (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1046). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78°.

Substitutionsprodukte des 4-Amino-benzaldehyds.

2-Chlor-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$ *(S. 38)*. *B.* Aus 2-Chlor-4-nitro-toluol durch Behandeln mit Natriumdisulfid in alkoh. Lösung, neben 2-Chlor-4-amino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — F: 146° (BL.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (BL.). — Geht beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator in eine in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche, unschmelzbare Verbindung über (BL.). Gibt bei Behandlung mit Bromwasser 6-Chlor-2.5-dibrom-4-amino-benzaldehyd (BL., *C.* **1912** II, 1966). — Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 235155; *C.* **1911** II, 117; *Frdl.* **10**, 222.

2-Chlor-4-diäthylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{14}ONCl = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$ *(S. 38)*. *B.* Durch Kondensation von Chloralhydrat mit N.N-Diäthyl-3-chlor-anilin und Spaltung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 254122; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 232; vgl. AGFA, D.R.P. 88338; *Frdl.* **4**, 193). — F: 36° (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen: B. & Co.

2-Chlor-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$. Krystalle (aus Wasser). F: 152° (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur 6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-benzaldehyd (B., *C.* **1912** II, 1966).

2-Chlor-4-acetamino-benzylidendiacetat, 2-Chlor-4-acetamino-benzaldiacetat $C_{13}H_{14}O_5NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Chlor-4-acetamino-benzaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Krystalle (aus Äther). F: 122°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther.

2.6-Dichlor-4-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_9ONCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$ *(S. 39)*. Verwendung zur Darstellung eines nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffs: GEIGY A. G., D.R.P. 240404; *C.* **1911** II, 1665; *Frdl.* **10**, 204.

2.6-Dichlor-4-diäthylamino-benzaldehyd $C_{11}H_{13}ONCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CHO$. Verwendung zur Darstellung eines nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffs: GEIGY A. G., D.R.P. 240404; *C.* **1911** II, 1665; *Frdl.* **10**, 204.

2-Brom-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-toluol durch Einw. von alkoh. Natriumdisulfid-Lösung, neben 2-Brom-4-amino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Krystalle (aus Wasser). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in eine in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche, unschmelzbare Verbindung über (B., *C.* **1910** I, 261). Liefert bei der Einw. von Brom in verd. Salzsäure 2.3.5-Tribrom-4-amino-benzaldehyd (B., *C.* **1912** II, 1965).

2-Brom-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 135° (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261).

3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd $C_7H_5ONBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des 4-Amino-benzaldehyds durch Einw. von Bromwasser (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 260). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser 2.4.6-Tribrom-anilin.

3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd-anil, [3.5-Dibrom-4-amino-benzal]-anilin $C_{13}H_{10}N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-benzaldehyd beim Erwärmen mit Anilin (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1964). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 99°.

6-Chlor-2.5-dibrom-4-amino-benzaldehyd $C_7H_4ONClBr_2 = H_2N \cdot C_6HClBr_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Chlor-4-amino-benzaldehyd durch Einw. von Bromwasser (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1966). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

2.3.5-Tribrom-4-amino-benzaldehyd $C_7H_4ONBr_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Brom-4-amino-benzaldehyd durch Einw. von Brom in verd. Salzsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Jod-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6ONI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Jod-4-nitro-toluol durch Einw. von alkoh. Natriumdisulfid-Lösung, neben 2-Jod-4-amino-toluol (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Geht beim Aufbewahren an der Luft in eine unlösliche, unschmelzbare Verbindung über.

2-Jod-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_2NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3I \cdot CHO$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 144° (BLANKSMA, *C.* **1910** I, 261).

3-Nitro-4-amino-benzaldehyd $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 39)*. Liefert bei der Einw. von Bromwasser 5-Brom-3-nitro-4-amino-benzaldehyd (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965).

3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 39)*. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Salzsäure bei —12°, neben anderen Produkten (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1046). — F: 105°.

3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ *(S. 39)*.
S. 39, Zeile 5 v. u. nach „160—170°" füge hinzu „und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Sodalösung".

6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzaldehyd $C_7H_5O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-benzaldehyd durch Kochen mit konz. Salzsäure (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1966). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Behandeln mit Kupferchlorür und Salzsäure 4.6-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd.

6-Chlor-3-nitro-4-acetamino-benzaldehyd $C_9H_7O_4N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Chlor-4-acetamino-benzaldehyd durch Einw. von Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1966). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzin). F: 98°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Benzin.

5-Brom-3-nitro-4-amino-benzaldehyd $C_7H_5O_3N_2Br = H_2N \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd durch Einw. von Bromwasser (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 1965). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei Einw. von überschüssigem Bromwasser erhält man 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin. Liefert bei aufeinanderfolgendem Diazotieren und Behandeln mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure 4.5-Dibrom-3-nitro-benzaldehyd.

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_8H_8O.

1. *Aminoderivate des Acetophenons* $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Amino-acetophenon und seine Derivate.

2-Amino-acetophenon, o-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 41)*. *B.* In fast quantitativer Ausbeute bei der Reduktion von 2-Nitro-acetophenon in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidem Palladium bei 1 Atm. Überdruck (SKITA, W. A. MEYER, *B.* **45**, 3587). In geringer Menge beim Erhitzen von Acetanilid auf Rotglut, neben N.N'-Diphenyl-acetamidin und 4-Amino-acetophenon (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 707). — Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-2-amino-acetophenon (FUCHS, *M.* **36**, 129). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel auf 210—230° Indigo (Höchster Farbw., D.R.P. 273340; *C.* **1914** I, 1793; *Frdl.* **12**, 265). Beim Erhitzen mit Diacetonitril in Eisessig auf 150° im Rohr entsteht 2.4-Dimethyl-3-cyan-chinolin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **90**, 24). — $C_8H_9ON + HI$. Zersetzt sich bei 150° (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1495).

2-Chlornitramino-acetophenon, N-Chlor-N-nitro-[2-amino-acetophenon] $C_8H_7O_3N_2Cl = O_2N \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalk-Lösung auf 2-Nitramino-acetophenon (Syst. No. 2221) in Essigsäure bei 0° (BAMBERGER, *B.* **48**, 569). — Hellgoldgelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 5(?)-Chlor-3-nitro-2-amino-acetophenon und wenig 3(?)-Chlor-5-nitro-2-amino-acetophenon.

3.5-Dibrom-2-amino-acetophenon $C_8H_7ONBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Brom in Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 129). — Goldgelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich

in Wasser. — Liefert beim Diazotieren mit $K_2S_2O_5$ und konz. Salpetersäure und Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Kupfersulfat und verd. Alkohol auf dem Wasserbad 3.5-Dibrom-acetophenon.

3-Nitro-2-amino-acetophenon $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Nitro-2-amino-acetophenon bei der Einw. von 62%iger Schwefelsäure auf 2-Nitramino-acetophenon (Syst. No. 2221) bei —15° bis —10° (BAMBERGER, *B.* **48**, 562). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 92,5—93°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Äther und Essigester, sehr wenig in kaltem Wasser. — Gibt mit Zinkstaub und Schwefelsäure eine Lösung, die mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag gibt. Löst sich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

3-Nitro-2-amino-acetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C(CH_3)$: $N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-acetophenon und Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (BAMBERGER, *B.* **48**, 567). — Krystallisiert aus Eisessig in goldgelben Prismen, aus Alkohol bei langsamem Erkalten der Lösung in orangeroten Nadeln, bei raschem Abkühlen der Lösung als scharlachrotes Krystallpulver, aus Wasser in orangeroten und in gelben Nadeln. Die gelben Krystalle gehen beim Erhitzen auf 100—120°, bei der Einw. von Wasser, verd. Alkohol, Sodalösung, Natronlauge oder Ammoniak in die roten über. Die roten Krystalle verwandeln sich in die gelben bei der Einw. von Eisessig oder wasserfreier Ameisensäure. F: 223°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

5-Nitro-2-amino-acetophenon $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 3-Nitro-2-amino-acetophenon bei der Einw. von 62%iger Schwefelsäure auf 2-Nitramino-acetophenon (Syst. No. 2221) bei —15° bis —10° (BAMBERGER, *B.* **48**, 563). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 150—151°. Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Äther, sehr leicht in siedendem Alkohol. Die gesättigte wäßrige Lösung ist gelb. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure eine Lösung, die auf Zusatz von Eisenchlorid tiefblau, beim Erwärmen grün wird.

5(?)-Chlor-3-nitro-2-amino-acetophenon $C_8H_7O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen 3(?)-Chlor-5-nitro-2-amino-acetophenon beim Kochen von 2-Chlornitramino-acetophenon (S. 364) mit Wasser (BAMBERGER, *B.* **48**, 571). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Äther, heißem Benzol und kaltem Chloroform; die Lösungen sind gelb. Löst sich in rauchender Salzsäure mit goldgelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure eine farblose Lösung, die mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag gibt.

3(?)-Chlor-5-nitro-2-amino-acetophenon $C_8H_7O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser) (BAMBERGER, *B.* **48**, 571). Ist nicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure eine farblose Lösung, die mit Eisenchlorid eine blaue, beim Erwärmen eine braunrote Färbung gibt.

3-Amino-acetophenon und seine Derivate.

3-Amino-acetophenon, m-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (*S. 45*). *B.* Beim Überleiten der Dämpfe von 3-Amino-benzoesäure und Essigsäure über Ferrioxyd bei 470—480° (MAILHE, *Bl.* [4] **15**, 326). — Liefert mit Brom in Eisessig 2.4.6-Tribrom-3-amino-acetophenon (FUCHS, *M.* **36**, 135). Gibt beim Erhitzen mit 1,2 Mol Hydrazinhydrat unter Druck auf 160° ein Gemisch von 3-Amino-acetophenon-hydrazon und [3-Amino-acetophenon]-azin, das beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 210° oder mit Natriumäthylat auf 160° 3-Äthyl-anilin liefert (F. MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 83).

3-Amino-acetophenon-hydrazon $C_8H_{11}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Amino-acetophenon mit 1,2 Mol Hydrazinhydrat unter Druck auf 160°, neben [3-Amino-acetophenon]-azin (F. MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 83). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 98°. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf 210° oder mit Natriumäthylat auf 160° im Rohr 3-Äthyl-anilin.

Methyl-[3-amino-phenyl]-ketazin, [3-Amino-acetophenon]-azin $C_{16}H_{18}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 3-Amino-acetophenon mit 1,2 Mol Hydrazinhydrat unter Druck auf 160°, neben 3-Amino-acetophenon-hydrazon (F. MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 83). — Krystalle (aus Benzol). F: 147°. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr auf 210° 3-Äthyl-anilin.

3-Chloracetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-acetophenon und Chloracetylchlorid in Toluol oder Benzol in Gegenwart von

Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 140). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 114° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter löslich in Chloroform und Aceton. — Gibt mit Schwefelsäure eine grünlichgelbe Färbung. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2.4.6-Tribrom-3-amino-acetophenon $C_8H_6ONBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-acetophenon und Brom in Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 135). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 121°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Diazotieren mit $K_2S_2O_8$ und konz. Salpetersäure und Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit alkoholhaltiger Kupfersulfat-Lösung 2.4.6-Tribrom-acetophenon. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 120°.

4-Amino-acetophenon und seine Derivate.

4-Amino-acetophenon, p-Amino-acetophenon $C_8H_9ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 46)*. *B.* Beim Erhitzen von Acetanilid auf Rotglut, neben N.N'-Diphenyl-acetamidin und geringen Mengen 2-Amino-acetophenon (H. MEYER, HOFMANN, *M.* **37**, 707). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1286), 105° (M., H.). Ist schwer flüchtig mit Wasserdampf (CAMPS, *Ar.* **240**, 17; M., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante von 4-Amino-acetophenon als Base bei 29°: $4,5\times10^{-10}$ (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). — Liefert mit Brom in Essigsäure 3.5-Dibrom-4-amino-acetophenon (FUCHS, *M.* **36**, 122). Geschwindigkeit der Reaktion von 4-Amino-acetophenon-sulfat mit Jod in schwefelsaurer Lösung: DAWSON, ARK, *Soc.* **99**, 1743. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 110—114° (KNÖPFER, *M.* **31**, 105). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_8H_9ON + C_6H_3O_6N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 137,3° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 786). — Verbindung mit 2.4.6-Trinitro-toluol $C_8H_9ON + C_7H_5O_6N_3$. Rote Prismen (aus Alkohol). F: 94° (GIUA, *R. A. L.* [5] **25** I, 104; *G.* **47** I, 62). Bildet ein Eutektikum mit 2.4.6-Trinitro-toluol bei 73° und ca. 9 Gew.-% 4-Amino-acetophenon, mit 4-Amino-acetophenon bei 85° und ca. 69 Gew.-% 4-Amino-acetophenon. Gibt mit Aceton und Ammoniak eine granatrote Färbung. — Pikrat $C_8H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° (G., *R. A. L.* [5] **25** I, 105; *G.* **47** I, 64).

4-Amino-acetophenon-semicarbazon $C_9H_{12}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Semicarbazid-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (KNÖPFER, *M.* **31**, 104). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 250° (Zers.).

4-Methylamino-acetophenon $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 47)*. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Dimethylsulfat (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 111). — Reagiert mit Diphenylketen ohne Kohlensäure-Entwicklung. Bildet mit Phenylisocyanat einen Harnstoff vom Schmelzpunkt 102—106°.

4-Dimethylamino-acetophenon $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 47)*. *B.* In geringer Menge beim Kochen von Dimethylanilin mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 111). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105,5°. Kp_{12}: 108—110°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

4-Acetamino-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 48)*. *B.* {Durch Einw. von Acetylbromid .... (KUNCKELL, *B.* **33**, 2641; .... *C.* **1900** I, 240}; *C.* **1912** I, 134). Durch Einw. von Acetylchlorid auf 4-Amino-acetophenon (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1281). — F: 166—167° (K.), 167° (korr.) (D., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante von 4-Acetamino-acetophenon als Base bei 28°: ca. 2×10^{-13} (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 4-Acetamino-phenylglyoxylsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 762).

4-Chloracetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf 4-Amino-acetophenon in Aceton in Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 469). — Tafeln (aus Toluol). F: 152—153° (korr.). Schwer löslich in Äther und heißem Benzol, leicht in Alkohol und heißem Toluol.

4-[α-Brom-isovalerylamino]-acetophenon $C_{13}H_{16}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-isovalerylchlorid und 4-Amino-acetophenon in siedendem Benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (REMFRY, *Soc.* **99**, 625). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 113—114°.

4-Cinnamoylamino-acetophenon $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Cinnamoylchlorid und 4-Amino-acetophenon in siedendem Xylol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (REMFRY, *Soc.* **99**, 625). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 204—205°.

Terephthalaldehydsäure-[4-acetyl-anil] $C_{16}H_{13}O_3N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäure und 4-Amino-acetophenon in Alkohol (SIMONIS *B.* 45, 1590). — Gelbliche Blättchen. F: 215° (teilweise Zersetzung).

ω-Chlor-4-amino-acetophenon $C_8H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 49)*. *B.* {Durch Verseifung des ω-Chlor-4-acetamino-acetophenons .... (KUNCKELL, ... *C.* 1900 I, 240}; *C.* 1912 I, 135). — F: 146° (K.), 147—149° (JOHANNSSEN, Dissertation [Rostock 1898], S. 26), 148° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* 35, 1287). Elektrolytische Dissoziationskonstante von ω-Chlor-4-amino-acetophenon als Base bei 26°: $2,3 \times 10^{-10}$ (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). — $C_8H_8ONCl + HCl$. Nadeln (K.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 49)*. *B.* {Durch Einw. von Chloracetylchlorid .... (KUNCKELL, ... *C.* 1900 I, 240}; *C.* 1912 I, 134). — Schwer löslich in Äther und Benzol, etwas leichter in Alkohol. — Liefert mit Brom in Eisessig bei 70° ω-Chlor-ω-brom-4-acetamino-acetophenon, beim Erhitzen mit Brom in Chloroform im Rohr auf 100° ω-Chlor-2.5-dibrom-4-acetamino-acetophenon. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure ω-Chlor-3-nitro-4-acetamino-acetophenon.

ω-Chlor-4-benzamino-acetophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4-amino-acetophenon und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135). — Krystalle (aus Alkohol). F: 177°.

ω-Chlor-4(?)-ureido-acetophenon $C_9H_9O_2N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenylharnstoff und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2442). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 197—198° (Zers.). Löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol.

2.ω-Dichlor-4-amino-acetophenon $C_8H_7ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 49)*. Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 96—97° (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther und heißem Wasser. — $C_8H_7ONCl_2 + HCl$. Rotbraune Nadeln. F: 178°. — $2C_8H_7ONCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Tafeln.

2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_9O_2NCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot CH_2Cl$ *(S. 49)*. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135). — Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei 50° 2.ω-Dichlor-x-nitro-4-acetamino-acetophenon.

ω-Brom-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Bromacetylbromid auf Acetanilid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 459). — Gelbliche Prismen (aus Amylalkohol). F: 190—193° (Zers.). Schwer löslich in kalten Lösungsmitteln. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-Chlor-2-brom-4-amino-acetophenon $C_8H_7ONClBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-2-brom-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 136). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 97—98°. Löslich in Benzol und Alkohol, weniger löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. F: 180°.

ω-Chlor-2-brom-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_9O_2NClBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf 3-Brom-acetanilid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 136). — Nadeln. F: 113°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat und Verseifung des Oxydationsproduktes 2-Brom-4-amino-benzoesäure.

ω-Chlor-ω-brom-4-amino-acetophenon $C_8H_7ONClBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Aus ω-Chlor-ω-brom-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 80,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser und Chloroform, schwer löslich in Ligroin. — $C_8H_7ONClBr + HCl$. Krystalle. F: 182°. Löst sich in heißem Wasser unter Zersetzung.

ω-Chlor-ω-brom-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_9O_2NClBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon in Eisessig bei 70° (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135). — Bräunliche Blättchen. F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 90—100° 4-Acetamino-benzoesäure.

3.5-Dibrom-4-amino-acetophenon $C_8H_7ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Brom in Essigsäure (Fuchs, *M.* **36**, 122). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Diazotieren mit $K_2S_2O_8$ und konz. Salpetersäure und Erwärmen des Diazoniumsalzes mit Kupfersulfat und verd. Alkohol auf dem Wasserbad 3.5-Dibrom-acetophenon. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 146°.

CO·CH₃; Br·⟨⟩·Br; NH₂

ω-Chlor-2.5-dibrom-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_8O_2NClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon mit Brom in Chloroform im Rohr auf 100° (Kunckell, *C.* **1912** I, 135). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 2.5-Dibrom-4-amino-benzoesäure.

CO·CH₂Cl; ·Br; Br·; NH·CO·CH₃

3-Nitro-4-anilino-acetophenon $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-acetophenon mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat auf 140° (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2236). — Orangerote Blätter (aus Alkohol). F: 108—109°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Eisessig + Salzsäure 3-Amino-4-anilino-acetophenon.

ω-Chlor-3-nitro-4-amino-acetophenon $C_8H_7O_3N_2Cl = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen von ω-Chlor-3-nitro-4-acetamino-acetophenon mit Salzsäure (Kunckell, *C.* **1912** I, 136). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

ω-Chlor-3-nitro-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon unter Eiskühlung (Kunckell, *C.* **1912** I, 136). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (K.), 130° (Jörlander, *B.* **50**, 1458 Anm. 2). Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Äther, sehr leicht löslich in heißem Alkohol (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (K.).

2.ω-Dichlor-x-nitro-4-acetamino-acetophenon $C_{10}H_8O_4N_2Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(NO_2)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon bei 50° (Kunckell, *C.* **1912** I, 136). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 139°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger löslich in Äther.

ω-Amino-acetophenon und seine Derivate.

ω-Amino-acetophenon, Phenacylamin $C_8H_9ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 49)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus der additionellen Verbindung von ω-Chlor-acetophenon mit Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 313) durch Einw. von alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur (Mannich, Hahn, *B.* **44**, 1545); analog erhält man aus der additionellen Verbindung von ω-Brom-acetophenon mit Hexamethylentetramin durch Einw. von alkoh. Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid (in schlechter Ausbeute), durch Einw. von alkoh. Salzsäure ein Gemisch von Hydrochlorid und Hydrobromid (M., H., *B.* **44**, 1546). — Läßt sich (in Form des Gemisches von Hydrochlorid und Hydrobromid, s. o.) durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder besser in Gegenwart von auf Tierkohle niedergeschlagenem Palladium zu Aminomethyl-phenyl-carbinol reduzieren (M., Thiele, *Ar.* **253**, 185). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung 2.5-Diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin, bei der Einw. von Hydrazindihydrochlorid oder Hydrazinsulfat und Natronlauge Anhydrobisphenacylamin (Syst. No. 1874), beim Kochen mit überschüssigem Hydrazinhydrat vorwiegend Aminomethyl-phenyl-ketazin (Darapsky, Spannagel, *J. pr.* [2] **92**, 290). Das Hydrochlorid gibt beim Erwärmen mit Acetylaceton und Natriumacetat in Essigsäure 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol (Hauptprodukt) (Knorr, Lange, *B.* **35**, 3004; Almström, *A.* **409**, 302) und 2.4-Dimethyl-5-benzoyl-pyrrol (A.). Das Hydrochlorid gibt bei kurzem Aufkochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat ω-Acetamino-acetophenon (Gabriel, *B.* **43**, 1283; vgl. Wolfheim, *B.* **47**, 1442); bei längerem Kochen des Hydrochlorids mit Acetanhydrid entsteht 2-Methyl-5-phenyl-oxazol (W.). Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Acetessigester und trocknem Natriumcarbonat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad β-Phenacylamino-crotonsäureäthylester (S. 374) (Almström, *A.* **411**, 367), beim Erhitzen mit Acetessigester und Natriumacetat in Essigsäure 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Knorr, Lange, *B.* **35**, 3003). — Über die physiologische, insbesondere mydriatische Wirkung von ω-Amino-acetophenon vgl. Pittini, Paternó, *C.* **1916** I, 719; S. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin

1921], S. 443. — $C_8H_9ON + HCl$. F: 186—187° (Zers.) (M., H.). — Hydrobromid. F: 217° bis 218° (Zers.) (M., H.).

Aminomethyl-phenyl-ketazin, [ω-Amino-acetophenon]-azin $C_{16}H_{18}N_4 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von ω-Amino-acetophenon-hydrochlorid mit überschüssigem Hydrazinhydrat (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

ω-Methylamino-acetophenon, Methylphenacylamin $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 50)*. *B.* Zur Bildung aus ω-Brom-acetophenon und Methylamin vgl. ALMSTRÖM, *A.* **409**, 300. Das p-toluolsulfonsaure Salz entsteht beim Erhitzen von p-Toluolsulfonyl-methyl-phenacylamin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* **47**, 1338). — Gelbliches Öl (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 429). — Das p-toluolsulfonsaure Salz gibt bei der Einw. von Natronlauge ω-Methylamino-ω-[α-methylaminomethyl-benzal]-acetophenon (S. 435) (G.). Das Hydrobromid liefert mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Eisessig oder ohne Lösungsmittel in Gegenwart von trocknem Natriumcarbonat auf dem Wasserbad 1.2-Dimethyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3259) (A., *A.* **411**, 367). — Die Salze reduzieren FEHLINGsche Lösung (G.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Tafeln. F: 219° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol (G.). — $C_9H_{11}ON + HBr$. F: 201° (B., H., *J. pr.* [2] **83**, 429), 202° (A., *A.* **409**, 301). — Pikrat. Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich von 100° an, schmilzt bei 136° (G.). — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_9H_{11}ON + C_7H_8O_3S + H_2O$. Nadeln. Sintert von 80° an, ist bei 88° völlig geschmolzen; das bei 100° entwässerte Salz schmilzt bei 133—134° (G.).

ω-Anilino-acetophenon, Phenylphenacylamin, Phenacylanilin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 51)*. F: 98—99° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 431). Die alkoh. Lösung färbt sich beim Kochen rot (BU., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester auf 150° Phenyldiphenacylamin (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 371). Gibt mit Benzoylaceton in siedendem Eisessig 2-Methyl-1.4-diphenyl-3-benzoyl-pyrrol (A., *A.* **409**, 296); reagiert analog mit Acetylaceton. Liefert beim Kochen mit Acetessigester 1.4-Diphenyl-3-acetyl-pyrrolon-(2) (Syst. No. 3222) (A., *A.* **411**, 361). Phenacylanilin liefert mit Phosgen in Toluol in Gegenwart von Pyridin 3.5-Diphenyl-oxazolon-(2) (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 58). Beim Erhitzen von Phenacylanilin mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure erhält man 1.3.4-Triphenyl-imidazolon-(2), mit Phenylsenföl erhält man auf ähnliche Weise 2-Thion-1.3.4-triphenyl-imidazolin (McC., Sc.). Phenacylanilin gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Suspension ein Öl, das beim Aufbewahren in Alkohol 1.2.4-Triphenyl-1.5-dihydro-1.2.3-triazol (Syst. No. 3805) liefert (BU., H.); BODFORSS (*B.* **52**, 1767, 1774) erhielt bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phenacylanilin Phenylglyoxal-phenylosazon (Syst. No. 1970), bei der Einw. von N-Methyl-N-phenyl-hydrazin bei 153—154° schmelzendes Phenylglyoxal-methylphenylosazon.

ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-4-chlor-anilin $C_{14}H_{12}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ *(S. 51)*. F: 168° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 445). — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Suspension das bei 147° schmelzende Phenylhydrazon, beim Kochen mit Phenylhydrazin 2.4-Diphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-1.5-dihydro-1.2.3-triazol.

ω-Anilino-acetophenon-semicarbazon $C_{15}H_{16}ON_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenacylanilin und Semicarbazid in essigsaurer, alkoholischer Suspension (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 431). — Nadeln (aus Xylol). F: 171° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Chloroform. Löst sich in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-Oxo-4.6-diphenyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3876). — Hydrochlorid. F: ca. 230° (Zers.).

ω-Anilino-acetophenon-thiosemicarbazon $C_{15}H_{16}N_4S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Blätter (aus Alkohol). F: 167° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 433). Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther und Gasolin. — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak ab.

ω-[4-Chlor-anilino]-acetophenon-semicarbazon $C_{15}H_{15}ON_4Cl = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 446). Löslich in Alkohol und heißem Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin.

ω-Methylanilino-acetophenon, Methyl-phenyl-phenacylamin, Methyl-phenacyl-anilin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ *(S. 51)*. *B.* Aus cis- oder trans-5-Chlor-3.4-oxido-2.4-diphenyl-tetrahydrofuran (Syst. No. 2677) und Methylanilin im Rohr bei 130°

bis 140° (WIDMAN, *A.* 400, 128). — Färbt sich bei längerem Liegen an der Luft etwas grünlich (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 450). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 98° (B., H.).

ω-Methylanilino-acetophenon-semicarbazon $C_{16}H_{18}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 202° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 451). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, Äther und siedendem Benzol.

ω-Äthylanilino-acetophenon, Äthyl-phenyl-phenacylamin, Äthyl-phenacylanilin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ *(S. 52)*. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Äthylanilin (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 452). — F: 95°.

ω-Äthylanilino-acetophenon-semicarbazon $C_{17}H_{20}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. Existiert in zwei Formen: Blättchen, F: 153°; Nadeln, F: 145° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 452). Die Blättchen sind in Alkohol etwas schwerer löslich als die Nadeln. Beide Formen sind löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

ω-o-Toluidino-acetophenon, o-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-o-toluidin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 52)*. Verhält sich gegen Phosgen, Phenylisocyanat und Phenylsenföl wie ω-Anilino-acetophenon (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 103, 59).

ω-m-Toluidino-acetophenon, m-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-m-toluidin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und m-Toluidin in Alkohol (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 103, 59). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Reagiert mit Phosgen, Phenylisocyanat und Phenylsenföl in analoger Weise wie ω-Anilino-acetophenon.

ω-p-Toluidino-acetophenon, p-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-p-toluidin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 52)*. F: 134° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 434). — Reagiert mit Phosgen, Phenylisocyanat und Phenylsenföl in analoger Weise wie ω-Anilino-acetophenon (MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* 103, 60). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 147° (B., H.).

ω-p-Toluidino-acetophenon-semicarbazon $C_{16}H_{18}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Nadeln. F: 182° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 441). Sehr wenig löslich in Benzol und Gasolin, ziemlich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform. — Zersetzt sich bei tagelangem Aufbewahren in essigsaurer, alkoholischer Lösung. Liefert beim Erhitzen auf 205° 3-Oxo-6-phenyl-4-p-tolyl-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazin (Syst. No. 3876).

ω-Benzylamino-acetophenon, Benzylphenacylamin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 53)*. *B.* Das Hydrochlorid und das p-toluolsulfonsaure Salz erhält man beim Erhitzen von p-Toluolsulfonyl-benzyl-phenacylamin (S. 374) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, *B.* 47, 1345). Bei längerer Einw. von Natronlauge auf das Hydrochlorid erhält man ein Produkt, das beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure ein krystallisiertes Sulfat gibt, aus dem bei der Einw. von Ammoniak oder Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung eine Verbindung $[C_{10}H_{10}N]_x$ (s. u.) entsteht (G.). Verreibt man das bei längerer Einw. von Natronlauge auf das Hydrochlorid entstandene Produkt mit Aceton, so erhält man eine Verbindung $C_{15}H_{15}ON$ (s. u.) und ein rotgelbes Öl, das mit Salzsäure in Aceton wieder das Hydrochlorid des Benzylphenacylamins gibt (G.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 76° (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 430). — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Schuppen. F: 219—220° (G.). — $C_{15}H_{15}ON + HBr$. Blättchen oder Nadeln. F: 201° (B., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{15}H_{15}ON + C_7H_8O_3S$. Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (G.).

Verbindung $[C_{10}H_{10}N]_x$. *B.* Aus dem Hydrochlorid des Benzylphenacylamins durch längere Einw. von Natronlauge, Erwärmen des entstandenen Produktes mit konz. Schwefelsäure und Umsetzen des erhaltenen Sulfats mit Ammoniak oder Kalilauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (GABRIEL, *B.* 47, 1346). — Citronengelbe Prismen (aus Äther). Färbt sich unterhalb 100° orange. F: 110—112° (Zers.).

Verbindung $C_{15}H_{15}ON$. *B.* Beim Verreiben des bei längerer Einw. von Natronlauge auf das Hydrochlorid des Benzylphenacylamins erhaltenen Produktes mit Aceton (GABRIEL, *B.* 47, 1345). — Krystalle. Färbt sich von ca. 78° an gelb. F: 83—86°. — Gibt beim Erhitzen auf 100° unter 2—3 mm Druck unter Verlust von Wasser ein rotgelbes Öl, das bei der Destillation im Vakuum eine gelbe Flüssigkeit liefert, die mit Salzsäure in Aceton salzsaures Benzylphenacylamin zurückbildet.

ω-Dibenzylamino-acetophenon, Dibenzylphenacylamin $C_{22}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Dibenzylamin (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] 83, 449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung zwei Phenylhydrazone mit den Schmelzpunkten 75° und 107°.

ω-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-acetophenon, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phenacylamin, Phenacylpseudocumidin $C_{17}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und Pseudocumidin (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 446). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. — Liefert mit Phenylhydrazin das bei 155° schmelzende Phenylhydrazon; in einigen Versuchen wurde daneben ein bei 118° schmelzendes Phenylhydrazon erhalten.

$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$ (2.4.5)

ω-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-acetophenon-semicarbazon $C_{18}H_{22}ON_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 449). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Benzol und heißem Alkohol, kaum löslich in Äther und Gasolin.

ω-[β-Naphthylamino]-acetophenon, β-Naphthyl-phenacylamin $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 53)*. *B.* {Aus ω-Brom-acetophenon .... KUNCKELL, *B.* **30**, 575}; vgl. MCCOMBIE, SCARBOROUGH, *Soc.* **103**, 59; ALMSTRÖM, *A.* **411**, 369). — Krystalle (aus Benzol). F: 153—154° (A.). — Liefert bei der Einw. von Phosgen in Toluol in Gegenwart von Pyridin 3-β-Naphthyl-5-phenyl-oxazolon-(2) (McC., Sc.). Gibt bei gelindem Kochen mit Acetessigester 1-β-Naphthyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrolon-(2) (Syst. No. 3222) (A.).

ω-o-Anisidino-acetophenon, Phenacyl-o-anisidin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und o-Anisidin in Alkohol (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 442). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Ligroin, sehr leicht in Äther, Benzol und Chloroform. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 105°.

ω-o-Anisidino-acetophenon-semicarbazon $C_{16}H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 176° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 443). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, kaum löslich in Äther und Ligroin.

ω-p-Anisidino-acetophenon, Phenacyl-p-anisidin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und p-Anisidin in Alkohol, neben anderen Produkten (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 443). — Gelbe Blättchen. F: 93°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther, leicht in Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

ω-p-Anisidino-acetophenon-semicarbazon $C_{16}H_{18}O_2N_4 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln. F: 145° (Zers.) (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 445). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

Diphenacylamin $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2NH$ *(S. 53)*. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-acetophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100°, neben 2.5-Diphenyl-pyrazin und 2.6-Diphenyl-pyrazin (TUTIN, *Soc.* **97**, 2502). Aus 2.6-Diphenyl-pyrazin beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (T., *Soc.* **97**, 2520). Durch Einw. von verd. Salzsäure auf 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin (Syst. No. 3488) (GABRIEL, *B.* **46**, 3861). — Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Diphenacylamin-hydrochlorid im geschlossenen Gefäß entsteht 2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin, das sich leicht zu 2.6-Diphenyl-pyrazin oxydiert (G.; T.). — $C_{16}H_{15}O_2N + HI$. Nadeln (aus Eisessig). F: 211° (Zers.) (T.).

Phenyldiphenacylamin, Diphenacylanilin $C_{22}H_{19}O_2N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_5$ *(S. 53)*. *B.* Beim Erhitzen von Phenacylanilin mit Oxalsäurediäthylester auf 150° (ALMSTRÖM, *A.* **411**, 371). Aus Phenacylanilin und ω-Chlor-acetophenon in siedendem Alkohol (A., *A.* **411**, 372). — Nadeln (aus Eisessig). F: 236—240°.

[4-Methoxy-phenyl]-diphenacyl-amin, Diphenacyl-p-anisidin $C_{23}H_{21}O_3N = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und p-Anisidin, neben anderen Produkten (BUSCH, HEFELE, *J. pr.* [2] **83**, 444). — Gelbe Nadeln. F: 180°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

ω-Formamino-acetophenon, N-Phenacyl-formamid $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Ameisensäure (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2390; BACHSTEZ, *B.* **47**, 3164). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 70—71° (P., G.), 81—82° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform,

unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem Wasser (P., G.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol + Ameisensäure bei 60—70° Formaminomethyl-phenyl-carbinol (P., G.). Liefert bei kurzem Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad 5-Phenyl-oxazol, mit Phosphorpentasulfid 5-Phenyl-thiazol (B.).

ω-**Acetamino-acetophenon, N-Phenacyl-acetamid** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Aufkochen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 43, 1283; PICTET, GAMS, *B.* 43, 2388; vgl. WOLFHEIM, *B.* 47, 1442). Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumdicarbonat in Wasser bei 0° (W.). — Nadeln (aus Benzol). F: 85,5—86,5° (G.), 86° (P., G.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verd. Salzsäure (G.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler, absolut-alkoholischer Lösung bei 60—70° Acetaminomethyl-phenyl-carbinol (P., G.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° 2-Methyl-5-phenyl-oxazol, mit Phosphorpentasulfid auf 170° 2-Methyl-5-phenyl-thiazol (G.). — Hydrochlorid. Nadeln (G.). Unbeständig. — $2C_{10}H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 125° (G.). — Chloroplatinat. Krystalle. Zersetzt sich gegen 166° (G.). — $2C_{10}H_{11}O_2N + H_2CrO_4$. Orangerote Blättchen. Sintert bei 78° und schmilzt bei 83° (G.). Löst sich in überschüssiger Kaliumdichromat-Lösung.

ω-**Chloracetamino-acetophenon, N-Phenacyl-chloracetamid** $C_{10}H_{10}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon und Chloracetylchlorid in Toluol in Gegenwart von Kalilauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 472). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 124—126,5°. Schwer löslich in kaltem Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-**[Chloracetyl-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-chloracetanilid** $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Anilino-acetophenon und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 106). — Platten (aus Methanol). F: 117° bis 118° (korr.). Schwer löslich in kaltem Methanol und Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-**[Bromacetyl-o-toluidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[bromacet-o-toluidid]** $C_{17}H_{16}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phenacyl-o-toluidin und Bromacetylbromid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 107). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 107—107,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-**[Chloracetyl-o-anisidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[chloracet-o-anisidid]** $C_{17}H_{16}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenacyl-o-anisidin und Chloracetylchlorid in Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 137). — Nadeln (aus Methanol). F: 101,5—102,5° (korr.). Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und kaltem Methanol. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

ω-**Benzamino-acetophenon, N-Phenacyl-benzamid** $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 54)*. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon und Benzoylchlorid in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 43, 134). Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon und Benzoylchlorid in Natronlauge (PICTET, GAMS, *B.* 43, 2387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (GAB.; P., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler, absolut-alkoholischer Lösung Benzaminomethyl-phenyl-carbinol (P., G.). Beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemisches von ω-Benzamino-acetophenon und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad entsteht 2.5-Diphenyl-oxazol, beim Erhitzen von 1 Mol ω-Benzamino-acetophenon mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 170° entsteht 4-Chlor-2.5-diphenyl-oxazol (GAB.). ω-Benzamino-acetophenon gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 170° 2.5-Diphenyl-thiazol (GAB.).

ω-**[2-Chlor-benzamino]-acetophenon** $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Einw. von 2-Chlor-benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1301). — Nadeln (aus Benzol). F: 113°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-[2-chlor-phenyl]-oxazol.

ω-**[2-Nitro-benzamino]-acetophenon** $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Natronlauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1309). — Nadeln (aus Methanol). F: 128°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-[2-nitro-phenyl]-oxazol.

ω-**[3-Nitro-benzamino]-acetophenon** $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Natronlauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1309). — Nadeln (aus

Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-oxazol.

ω-[4-Nitro-benzamino]-acetophenon $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Gegenwart von Natriumacetat in Eisessig (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1309). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-oxazol.

ω-Phenacetamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 55).* Säulen (aus Benzol + Petroläther). F: 101—101,5° (PICTET, GAMS, *B.* **43**, 2386).

ω-o-Toluylamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Toluylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1299). — Prismen (aus Äther). F: 97°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in kaltem Äther und siedendem Petroläther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-o-tolyl-oxazol.

ω-m-Toluylamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog ω-o-Toluylamino-acetophenon. — Nadeln (aus Benzol). F: 118—119° (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1300). — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-m-tolyl-oxazol.

ω-p-Toluylamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog ω-o-Toluylamino-acetophenon. — Nadeln (aus Äther). F: 125° (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1300). Weniger löslich als ω-o-Toluylamino-acetophenon und ω-m-Toluylamino-acetophenon. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-p-tolyl-oxazol.

ω-[β-Phenyl-propionylamino]-acetophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von β-Phenyl-propionylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1303). — Tafeln (aus Petroläther). F: 101°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Läßt sich durch konz. Schwefelsäure nicht in ein Oxazol überführen.

ω-Cinnamoylamino-acetophenon $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1302). — Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, heißem Benzol und heißem Alkohol. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-styryl-oxazol.

ω-[α-Naphthoylamino]-acetophenon $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1306). — Nadeln (aus Methanol). F: 133°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Äther und Petroläther. — Bei der Einw. wasserentziehender Mittel entsteht 5-Phenyl-2-α-naphthyl-oxazol.

ω-Äthoxalylamino-acetophenon, N-Phenacyl-oxamidsäureäthylester $C_{12}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetophenon und Oxalsäure-äthylester-chlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat in Wasser (BACHSTEZ, *B.* **47**, 3168). — Prismen (aus Wasser). F: 96—97°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin.

ω-Carbäthoxyamino-acetophenon, Phenacylcarbamidsäureäthylester, Phenacylurethan $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus einem Gemisch von Hydrochlorid und Hydrobromid des ω-Amino-acetophenons durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester und Natriumdicarbonat in Wasser (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1546). — Nadeln. F: 58°. Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Zersetzung. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler, alkoholischer Lösung bei 60—70° Carbäthoxyaminomethyl-phenyl-carbinol.

Methyl-phenacyl-carbamidsäureäthylester, Methyl-phenacyl-urethan $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ [1]. *B.* Beim Erhitzen von Carbäthoxyaminomethyl-phenyl-carbinol mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 140—145° (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1985). — Kp_{16}: 181—183°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in

[1]) Besitzt vielleicht in Übereinstimmung mit ähnlich formulierten Verbindungen (HESS, UIBRIG, *B.* **48**, 1976; KOHN, *B.* **49**, 250; ROLFES, *B.* **53**, 2205; HESS, Priv.-Mitt.) die Struktur eines 5-Phenyl-oxazolidin-carbonsäure-(3)-äthylesters $C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (O und CH_2 ringschließend: $\underset{|}{O}$———$\underset{|}{CH_2}$).

kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

N-Phenyl-N'-β-naphthyl-N'-phenacyl-harnstoff $C_{25}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von ω-[β-Naphthylamino]-acetophenon mit Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (McCombie, Scarborough, *Soc.* **103**, 61). — Krystalle (aus Toluol). F: 167—168°. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 3.4-Diphenyl-1-β-naphthyl-imidazolon-(2) über.

ω-Anisoylamino-acetophenon $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anisoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-acetophenons in Kalilauge (Lister, Robinson, *Soc.* **101**, 1304). — Prismen (aus Benzol). F: 141°. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4227).

β-Phenacylimino-buttersäureäthylester bezw. **β-Phenacylamino-crotonsäure-äthylester** $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N{:}C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3){:}CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Acetessigester und trocknem Natriumcarbonat ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (Almström, *A.* **411**, 367). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Ligroin. — Reduziert Permanganat und absorbiert Brom. Geht beim Kochen mit Eisessig in 2-Methyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3)-äthylester über. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung.

ω-p-Toluolsulfamino-acetophenon, p-Toluolsulfonyl-phenacylamin $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem Phenacylamin, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Kaliumdicarbonat in Aceton (Gabriel, *B.* **47**, 1337). — Tafeln (aus Alkohol). F: 116—117°.

ω-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-acetophenon, p-Toluolsulfonyl-methyl-phenacylamin $C_{16}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-phenacylamin und Methyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Gabriel, *B.* **47**, 1338). Man dampft p-Toluolsulfonsäure-methylamid mit alkoh. Kalilauge ein, trocknet den Rückstand im Vakuum bei 100° und setzt ihn mit ω-Brom-acetophenon in Aceton um (G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° unter Bildung von p-toluolsulfonsaurem Methylphenacylamin verseift.

ω-[p-Toluolsulfonyl-benzyl-amino]-acetophenon, p-Toluolsulfonyl-benzyl-phenacylamin $C_{22}H_{21}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man dampft p-Toluolsulfonsäure-benzylamid mit alkoh. Kalilauge ein und schüttelt den im Vakuum bei 100° getrockneten Rückstand mit ω-Brom-acetophenon und Aceton (Gabriel, *B.* **47**, 1344). — Nadeln und Blätter (aus Alkohol). F: 116—116,5°.

Derivat des 3.4-Diamino-acetophenons.

3-Amino-4-anilino-acetophenon $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-anilino-acetophenon mit Zinnchlorür in Eisessig + Salzsäure (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2237). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 165—166°. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 1-Phenyl-5-acetyl-benztriazol (Syst. No. 3876).

2. *Aminoderivate des 3-Methyl-benzaldehyds* $C_8H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

2-Amino-3-methyl-benzaldoxim, 2-Amino-m-toluylaldehyd-oxim $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-m-toluylaldehyd-oxim mit Ferrosulfat und Natronlauge (F. Mayer, *B.* **47**, 409). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). F: 134°.

[Formel: Benzolring mit CH:N·OH, ·NH₂, ·CH₃]

4-Amino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Amino-m-toluylaldehyd C_8H_9ON, s. nebenstehende Formel (*S. 57*). Verwendung zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe: Höchster Farbw., D.R.P. 277993; *C.* **1914 II**, 902; *Frdl.* **12**, 215.

[Formel: Benzolring mit CHO, ·CH₃, NH₂]

6-Amino-3-methyl-benzaldoxim, 6-Amino-m-toluylaldehyd-oxim $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. F. Mayer, *B.* **47**, 408. — *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-m-toluylaldehyd-oxim mit Ferrosulfat und Natronlauge (M., *B.* **45**, 1111). — Nadeln (aus Benzol oder Methanol). F: 127°.

[Formel: Benzolring mit CH:N·OH, H₂N·, ·CH₃]

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$.

1. *Aminoderivate des Propiophenons* $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_2H_5$.

2-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-propiophenon mit Zinn und konz. Salzsäure (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 531). — Besitzt einen an Flieder erinnernden Geruch. Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 45—46°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit Acetessigester auf 160—165° 2-Oxy-4-äthyl-3-acetyl-chinolin. Beim Erhitzen von 2-Amino-propiophenon mit Benzoylessigester erhält man neben 2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin geringe Mengen Benzoylessigsäure-[2-propionyl-anilid].

2-Acetamino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-propiophenon und Essigsäureanhydrid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 532). — Tafeln (aus Alkohol). F: 71°. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Gemisch von ca. 85% 4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin und ca. 12% 2-Oxy-4-äthyl-chinolin.

2-Propionylamino-propiophenon $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-propiophenon und Propionsäureanhydrid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Gemisch von ca. 54% 4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin und ca. 40% 2-Oxy-3-methyl-4-äthyl-chinolin.

2-Butyrylamino-propiophenon $C_{13}H_{17}O_2N = C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-propiophenon und Buttersäureanhydrid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 532). — Krystalle (aus Alkohol). F: 39—40°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge ein Gemisch von ca. 58% 4-Oxy-3-methyl-2-propyl-chinolin und ca. 33% 2-Oxy-3.4-diäthyl-chinolin.

2-Benzamino-propiophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Amino-propiophenon und Benzoesäureanhydrid (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei längerem Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-3-methyl-2-phenyl-chinolin.

Benzoylessigsäure-[2-propionyl-anilid] $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Amino-propiophenon mit Benzoylessigester auf 160—165°, neben 2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin (WOHNLICH, *Ar.* **251**, 549). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Oxy-4-äthyl-3-benzoyl-chinolin.

4-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 59)*. Nadeln (aus Wasser). F: 140° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134), 140° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1286). Elektrolytische Dissoziationskonstante von 4-Amino-propiophenon als Base bei 30°: $2,4\times 10^{-10}$ (colorimetrisch bestimmt) (D., B.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. Nadeln. F: 225° (K.). — $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol). F: 225° (K.).

4-Amino-propiophenon-oxim $C_9H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(C_2H_5):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Hydroxylamin in siedendem Alkohol (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

4-Acetamino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 59)*. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 161° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas weniger löslich in Wasser.

4-Propionylamino-propiophenon $C_{12}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 59)*. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Propionylchlorid (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1283). Aus Propionanilid und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (D., B.). — Nadeln (aus Wasser). F: 151° (korr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante von 4-Propionylamino-propiophenon als Base bei 24°: ca. 4×10^{-13} (colorimetrisch bestimmt). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,14) 4-Amino-propiophenon.

4-Carbäthoxyamino-propiophenon, 4-Propionyl-carbanilsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 59)*. *B.* {Aus 4-Amino-propiophenon ... (KUNCKELL, *B.* **33**, 2643}; *C.* **1912** I, 134).

4-Ureido-propiophenon, [4-Propionyl-phenyl]-harnstoff $C_{10}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$ *(S. 60)*. *B.* {Aus salzsaurem 4-Amino-propiophenon ... (KUNCKELL, *B.* **33**, 2643}; *C.* **1912** I, 134).

---

[1]) Zur Konstitution der im *Hptw.* *(S. 59)* als 2-Amino-propiophenon beschriebenen Verbindung vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 161 Anm.

N.N'-Bis-[4-propionyl-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{20}O_3N_2 = C_2H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-propiophenon und Phosgen in Benzol (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 134). — Nadeln. F: 271°.

α-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 60)*. *B.* {Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von N-[α-Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure ... (SCHMIDT, *B.* 22, 3252 ... *Bl.* [3] 17, 76}; CALLIESS, *Ar.* 250, 142; E. SCHMIDT, *C.* 1911 II, 33). {Bei der Reduktion von α-Isonitroso-propiophenon ... (BEHR-BREGOWSKI, *B.* 30, 1521}; C., *Ar.* 250, 143; SCH., *C.* 1911 II, 33). — F: 112—114° (EBERHARD, *Ar.* 253, 81). — Wird durch Natriumamalgam in schwach saurer Lösung bei 0—5° (C.; SCH.; E., *Ar.* 253, 83) und durch Wasserstoff in Gegenwart von auf Kohle niedergeschlagenem Palladium (E., *Ar.* 255, 141) zu [α-Amino-äthyl]-phenyl-carbinol reduziert (SCH.). — $C_9H_{11}ON + HCl$. F: 179—180° (C.), 179° (SCH.). — Nitrat. Krystalle. F: 139—140° (C.; SCH.). — $C_9H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. F: 151° (C.; SCH.). — $C_9H_{11}ON + HCl + 2HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Quecksilberchlorid-Lösung). F: 126° (C.; SCH.). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser über in $C_9H_{11}ON + HCl + HgCl_2$ (Nadeln. F: 165°) (C.; SCH.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + SnCl_4$. F: 219—220° (C.; SCH.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 195—196°, F: 200° (Zers.) (C.; SCH.). — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 145°; F: 160° (Zers.) (C.; SCH.).

α-Methylamino-propiophenon $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge aus α-Brom-propiophenon durch Einw. von Methylamin in Benzol bei 0° (EBERHARD, *Ar.* 253, 87; E. SCHMIDT, *C.* 1911 II, 33). — Über die Reduktion von α-Methylamino-propiophenon zu dl-Ephedrin s. bei diesem (S. 254). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Aceton). F: 179°. — $C_{10}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 120°. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 187° (Zers.).

α-Dimethylamino-propiophenon $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In geringer Menge aus α-Amino-propiophenon bei der Einw. von Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (CALLIESS, *Ar.* 250, 153) oder beim Erhitzen mit Dimethylsulfat (EBERHARD, *Ar.* 253, 81). — $C_{11}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 152° (C.), 150° (E.).

[α-Dimethylamino-propiophenon]-hydroxymethylat, Trimethyl-[α-benzoyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$ *(S. 61)*. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf α-Amino-propiophenon in methylalkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur (CALLIESS, *Ar.* 250, 153). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von α-Amino-propiophenon mit Dimethylsulfat (EBERHARD, *Ar.* 253, 81). — $C_{12}H_{18}ON\cdot Cl + AuCl_3$. F: 152—153° (C.), 153° (E.). Schwer löslich in Wasser (C.). — $2C_{12}H_{18}ON\cdot Cl + PtCl_4$. F: 215° (C.; E.). Schwer löslich in Wasser (C.).

α-Acetamino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem α-Amino-propiophenon in eiskaltem Wasser mit Essigsäureanhydrid und Natriumdicarbonat (BACHSTEZ, *B.* 47, 3166). — Pyramiden (aus Benzol). F: 90—91°. — Gibt bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 2.4-Dimethyl-5-phenyl-oxazol. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 140° entsteht 2.4-Dimethyl-5-phenyl-thiazol.

α-Benzamino-propiophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 61)*. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des α-Amino-propiophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1314). — Prismen (aus Äther). F: 104° bis 105°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 4-Methyl-2.5-diphenyl-oxazol.

α-o-Toluylamino-propiophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von o-Toluylsäurechlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des α-Amino-propiophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1314). — Krystalle (aus Äther). F: 99—100°.

α-Cinnamoylamino-propiophenon $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des α-Amino-propiophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* 101, 1314). — Prismen (aus Äther). F: 125°. Sehr leicht löslich in Benzol.

N-[α-Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 61)*. F: 142° (CALLIESS, *Ar.* 250, 143).

β-Amino-propiophenon $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 62)*. *B.* {Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen des β-Phthalimido-propiophenons .... (GABRIEL, *B.* 41, 244}; HALE, BRITTON, *Am. Soc.* 41, 846).

β-[β-Nitro-β-formyl-äthylidenamino]-propiophenon, Nitromalondialdehyd-mono-[β-benzoyl-äthylimid] bezw. α-Nitro-β-[β-benzoyl-äthylamino]-acrolein $C_{12}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CHO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen salzsaurem β-Amino-propiophenon und Natrium-nitromalondialdehyd in Wasser bei 50° (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 1024). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt bei der Einw. von wäßr. Natronlauge Nitromalondialdehyd-bis-[β-benzoyl-äthylimid]. Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Nitro-2-phenacyl-pyrrol (Syst. No. 3185).

Nitromalondialdehyd-bis-[β-benzoyl-äthylimid] bezw. α-Nitro-β-[β-benzoyl-äthylamino]-acrolein-[β-benzoyl-äthylimid] $C_{21}H_{21}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH:C(NO_2)\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol β-Amino-propiophenon und Natrium-nitromalondialdehyd in Natronlauge (HALE, BRITTON, *Am. Soc.* **41**, 1024). Aus Nitromalondialdehyd-mono-[β-benzoyl-äthylimid] durch Einw. von Natronlauge (H., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Nitromalondialdehyd-mono-[β-benzoyl-äthylimid] und β-Amino-propiophenon. — $2C_{21}H_{21}O_4N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. F: 208°.

β-Acetamino-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem β-Amino-propiophenon, Essigsäureanhydrid und Kaliumdicarbonat in Wasser bei 0° (GABRIEL, *A.* **409**, 313). Bei der Einw. von Kaliumdicarbonat auf das Hydrochlorid des γ-Amino-α-acetoxy-α-phenyl-α-propylens (S. 262) in wäßr. Lösung (G., *A.* **409**, 315). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 76°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid das Hydrochlorid des 2-Methyl-6-phenyl-1.3-oxazins.

β-Benzamino-propiophenon $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem β-Amino-propiophenon und Benzoylchlorid in Natronlauge (GABRIEL, *A.* **409**, 309). Aus dem Hydrochlorid des γ-Amino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylens (S. 263) durch Einw. von Ammoniak, Alkalicarbonat oder Alkalidicarbonat in wäßr. Lösung (G., *A.* **409**, 312). — Prismen (aus Benzol). F: 94,5—95,5°. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid 2.6-Diphenyl-1.3-oxazin-hydrochlorid.

α-Brom-β-amino-propiophenon $C_9H_{10}ONBr = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf das Hydrochlorid des γ-Amino-α-benzoyloxy-α-phenyl-α-propylens (S. 263) (GABRIEL, *A.* **409**, 312). — $C_9H_{10}ONBr + HBr$. Nadeln oder Tafeln (aus Wasser). F: 198° (Zers.). — **Pikrat.** Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: ca. 153°. Färbt sich am Licht braungelb.

2. *Aminoderivate des Phenylacetons* $C_9H_{10}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Amino-α-phenyl-aceton $C_9H_{11}ON = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 62)*. Das Hydrochlorid liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung unterhalb 5° das Hydrochlorid des Methyl-[α-amino-benzyl]-carbinols (EMDE, *Ar.* **247**, 136; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 33).

α-Methylamino-α-phenyl-aceton $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-α-phenyl-aceton und Methylamin in Benzol unter starker Kühlung (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 368; SCHMIDT, *C.* **1911** II, 34). — Das Hydrochlorid gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung bei 0° das Hydrochlorid des Methyl-[α-methyl-amino-benzyl]-carbinols; daneben entstehen Phenylaceton und Methylamin (E., R.; SCH.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). Sintert von 200° ab. F: 210—211° (Zers.) (E., R.; SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (E., R.).

α-Dimethylamino-α-phenyl-aceton $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH[N(CH_3)_2]\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-α-phenyl-aceton und Dimethylamin in Benzol bei starker Kühlung (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 366). — Das Hydrochlorid zersetzt sich bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach salzsaurer oder essigsaurer Lösung in Phenylaceton und Dimethylamin. — $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Aceton). F: 193—195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.

Trimethyl-[α-acetyl-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus α-Brom-α-phenyl-aceton und Trimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung unter guter Kühlung (EMDE, RUNNE, *Ar.* **249**, 361). — Bei der Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung erhält man Phenylaceton und Methyl-benzyl-carbinol. Durch Zink und verd. Schwefelsäure wird

das Chlorid nicht verändert. — $C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + AuCl_3$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 158—159°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + ZnCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. — $2C_{11}H_{16}ON\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Tafeln (aus Wasser). F: 207—208° (Zers.). Beim Umkrystallisieren aus Wasser bleibt ein Teil des Salzes ungelöst, der aus verd. Alkohol in Form eines hellorangefarbenen Pulvers krystallisiert, welches bei 147° zu sintern beginnt und bei 201° aufschäumt.

3. ***Aminoderivate des 2-Acetyl-toluols (2-Methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$.

4 - Acetamino - 2 - chloracetyl - toluol, ω - Chlor - 5 - acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel (*S. 63*). F: 122° (Kunckell, *C.* **1912** I, 1214). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 5-Acetamino-o-toluylsäure (K.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure 4-Methyl-3-äthyl-anilin (Hill, Graf, *Am. Soc.* **37**, 1845). Gibt beim Erwärmen mit der berechneten Menge Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad ω-Chlor-ω-brom-5-acetamino-2-methyl-acetophenon (K.).

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH_2Cl$ / $NH\cdot CO\cdot CH_3$

5 - Chlor - 4 - acetamino - 2 - chloracetyl - toluol, 4.ω-Dichlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{11}O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-toluol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht (Kunckell, *J. pr.* [2] **89**, 325; Bodinus, *Ch. Z.* **40**, 326). — Nadeln (aus Methanol). F: 129° (K.; B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (K.; B.), unlöslich in Petroläther und Ligroin (K.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure in der Kälte 4.ω-Dichlor-6-nitro-5-acetamino-2-methyl-acetophenon (K.; B.).

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH_2Cl$ / $Cl\cdot$ / $NH\cdot CO\cdot CH_3$

5 - Brom - 4 - amino - 2 - chloracetyl - toluol, ω-Chlor-4-brom-5-amino-2-methyl-acetophenon $C_9H_9ONClBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Verseifung von 5-Brom-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (Kunckell, *J. pr.* [2] **89**, 327; *C.* **1912** I, 1215). — Gelbliche Nadeln von stark fäkalartigem Geruch. F: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — $C_9H_9ONClBr + HCl$. Nadeln. F: 206° (Zers.).

5 - Brom - 4 - acetamino - 2 - chloracetyl - toluol, ω - Chlor - 4 - brom - 5 - acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Brom-4-acetamino-toluol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (Kunckell, *J. pr.* [2] **89**, 327; *C.* **1912** I, 1215). — Krystalle. F: 132° bis 133°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte ω-Chlor-4-brom-6-nitro-5-acetamino-2-methyl-acetophenon.

4 - Amino - 2 - chlorbromacetyl - toluol, ω-Chlor-ω-brom-5-amino-2-methyl-acetophenon $C_9H_9ONClBr = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-ω-brom-5-acetamino-2-methyl-acetophenon mit Salzsäure (Kunckell, *C.* **1912** I, 1214). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88°.

4-Acetamino-2-chlorbromacetyl-toluol, ω-Chlor-ω-brom-5-acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CHClBr$. *B.* Durch Erwärmen von ω-Chlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon mit der berechneten Menge Brom in Chloroform im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (Kunckell, *C.* **1912** I, 1214). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°.

5-Chlor-3-nitro-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol, 4.ω-Dichlor-6-nitro-5-acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{10}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.ω-Dichlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon bei kurzer Behandlung mit rauchender Salpetersäure (Kunckell, *J. pr.* [2] **89**, 326; Bodinus, *Ch. Z.* **40**, 326). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 198—199° (K.; B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Ligroin und Wasser (K.). — Liefert beim Erwärmen mit Zink und Essigsäure 6.6′-Dichlor-7.7′-bis-acetamino-4.4′-dimethyl-indigo (K.; B.).

CH_3 / $\cdot CO\cdot CH_2Cl$ / $Cl\cdot$ / $\cdot NO_2$ / $NH\cdot CO\cdot CH_3$

5 - Brom - 3 - nitro - 4 - acetamino - 2 - chloracetyl - toluol, ω-Chlor-4-brom-6-nitro-5-acetamino-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{10}O_4N_2ClBr = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6HBr(NO_2)(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4-brom-5-acetamino-2-methyl-acetophenon durch kurze Behandlung mit rauchender Salpetersäure (Kunkell, *J. pr.* [2] **89**, 328). — Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigsäure, sehr wenig in Äther und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erwärmen mit Zink und Essigsäure 6.6′-Dibrom-7.7′-bis-acetamino-4.4′-dimethyl-indigo.

5-Amino-2-chloracetyl-toluol, ω**-Chlor-4-amino-2-methyl-acetophenon** $C_9H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von ω-Chlor-4-acetamino-2-methyl-acetophenon mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

CH_3; $CO \cdot CH_2Cl$; $H_2N \cdot$

5-Acetamino-2-chloracetyl-toluol, ω**-Chlor-4-acetamino-2-methyl-acetophenon** $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. Zur Konstitution vgl. RICHTER, *Ar.* **264**, 447. — *B.* Aus Acet-m-toluidid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — F: 145° (K.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol (K.). — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 4-Acetamino-2-methyl-benzoesäure (K.; vgl. R.).

ω**-Anilino-5-acetamino-2-methyl-acetophenon** $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon mit Anilin (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1215). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

4. *Aminoderivate des 3-Acetyl-toluols (3-Methyl-acetophenons)* $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Amino-3-chloracetyl-toluol, ω**-Chlor-6-amino-3-methyl-acetophenon** $C_9H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel (*S. 63*). Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). Leicht löslich in Äther.

CH_3; $CO \cdot CH_2Cl$; NH_2

4-Acetamino-3-chloracetyl-toluol, ω**-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon** $C_{11}H_{12}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (*S. 63*). Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkamalgam und Salzsäure 4-Methyl-2-äthyl-anilin (HILL, GRAF, *Am. Soc.* **37**, 1846). Gibt beim Erhitzen mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad ω-Chlor-ω-brom-6-acetamino-3-methyl-acetophenon (K.). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht ω-Chlor-5(?)-nitro-6-acetamino-3-methyl-acetophenon (K.).

6-Chlor-4-amino-3-chloracetyl-toluol, 4.ω**-Dichlor-6-amino-3-methyl-acetophenon** $C_9H_9ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.ω-Dichlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon durch Verseifung (KUNCKELL, LILLIG, *J. pr.* [2] **86**, 518). — Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

CH_3; $Cl \cdot$; $CO \cdot CH_2Cl$; NH_2

6-Chlor-4-acetamino-3-chloracetyl-toluol, 4.ω**-Dichlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon** $C_{11}H_{11}O_2NCl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 2-Chlor-4-acetamino-toluol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, LILLIG, *J. pr.* [2] **86**, 518). — Gelbliche Krystalle (aus Methanol). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge unter Luftzutritt 6.6′-Dichlor-5.5′-dimethyl-indigo.

4-Amino-3-chlorbromacetyl-toluol, ω**-Chlor-**ω**-brom-6-amino-3-methyl-acetophenon** $C_9H_9ONClBr = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-ω-brom-6-acetamino-3-methyl-acetophenon mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin. — Geht beim Erwärmen mit Natronlauge an der Luft in 5.5′-Dimethyl-indigo über.

4-Acetamino-3-chlorbromacetyl-toluol, ω**-Chlor-**ω**-brom-6-acetamino-3-methyl-acetophenon** $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Durch Erwärmen von ω-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon mit der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Krystalle (aus Ligroin). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

5(?)-Nitro-4-acetamino-3-chloracetyl-toluol, ω**-Chlor-5(?)-nitro-6-acetamino-3-methyl-acetophenon** $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf ω-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. — Einw. von siedender Natronlauge: K.

ω**-Anilino-6-acetamino-3-methyl-acetophenon** $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon und

Anilin (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

5. ***Aminoderivate des 4-Acetyl-toluols (4-Methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

2-Acetamino-4-chloracetyl-toluol, ω-Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 64)*. Löslich in heißem Wasser und Äther (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 3-Acetamino-4-methyl-benzoesäure.

CH_3 / ·NH·CO·CH_3 / CO·CH_2Cl

2-Acetamino-4-bromacetyl-toluol, ω-Brom-3-acetamino-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{12}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und Bromacetylbromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 460). — Nadeln (aus Aceton). F: 167—170°. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

2-Acetamino-4-chlorbromacetyl-toluol, ω-Chlor-ω-brom-3-acetamino-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{11}O_2NClBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CHClBr$. *B.* Aus ω-Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon und Brom in Eisessig (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

6-Nitro-2-acetamino-4-chloracetyl-toluol, ω-Chlor-5-nitro-3-acetamino-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel *(S. 64)*. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf ω-Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung eine bei 220° schmelzende Carbonsäure, die sich in 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure überführen läßt.

CH_3 / O_2N· ·NH·CO·CH_3 / CO·CH_2Cl

6-Nitro-3-anilino-4-acetyl-toluol, 5-Nitro-2-anilino-4-methyl-acetophenon, 4-Nitro-3-methyl-6-acetyl-diphenylamin $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-acetophenon mit Anilin und wasserfreiem Natriumacetat (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2241). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135,5—136°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol 2-Amino-5-anilino-4-acetyl-toluol.

CH_3 / O_2N· ·NH·C_6H_5 / CO·CH_3

4-Aminoacetyl-toluol, ω-Amino-4-methyl-acetophenon, p-Tolacylamin $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 64)*. *B.* {Das Hydrochlorid entsteht ... (RYAN, *B.* **31**, 2133}; RÜDENBURG, *B.* **46**, 3555). — Das Hydrochlorid geht bei der Einw. von konz. Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre in p-Tolyl-[α.γ-diamino-β-oxy-β-p-tolyl-propyl]-keton (S. 491) über. Das Hydrochlorid liefert mit Ammoniak 2.5-Di-p-tolyl-3.6-dihydro-pyrazin.

4-Anilinoacetyl-toluol, ω-Anilino-4-methyl-acetophenon, N-p-Tolacyl-anilin $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 64)*. *B.* {Aus Chlormethyl-p-tolyl-keton ... (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 508}; ALMSTRÖM, *A.* **409**, 296). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120—122°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — Liefert mit Benzoylaceton in siedendem Eisessig 1-Phenyl-2-methyl-4-p-tolyl-3-benzoyl-pyrrol.

4-Acetaminoacetyl-toluol, ω-Acetamino-4-methyl-acetophenon, N-p-Tolacyl-acetamid $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von p-Tolacyl-amin-hydrochlorid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3561). — Nadeln (aus Benzol). F: 127—128°. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Gibt mit Phosphorpentachlorid bei 100° 2-Methyl-5-p-tolyl-oxazol, mit Phosphorpentasulfid bei 170—180° 2-Methyl-5-p-tolyl-thiazol (Syst. No. 4196).

4-Benzaminoacetyl-toluol, ω-Benzamino-4-methyl-acetophenon, N-p-Tolacyl-benzamid $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Tolacylamin-hydrochlorid und Benzoylchlorid in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3560). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 118—119°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 100° 2-Phenyl-5-p-tolyl-oxazol, mit Phosphorpentasulfid auf 170° 2-Phenyl-5-p-tolyl-thiazol (Syst. No. 4200).

2-Amino-5-anilino-4-acetyl-toluol, 5-Amino-2-anilino-4-methyl-acetophenon, 4-Amino-3-methyl-6-acetyl-diphenylamin $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-anilino-4-acetyl-toluol in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2242). — Hellgelbe Blättchen (aus Äther). F: 112°.

CH_3
$C_6H_5\cdot HN\cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$
$CO\cdot CH_3$

5-Anilino-2-acetamino-4-acetyl-toluol, 2-Anilino-5-acetamino-4-methyl-acetophenon $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-5-anilino-4-acetyl-toluol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2242). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 78—80°.

6. *Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-benzaldehyds* $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CHO$.

6-Amino-2.5-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2.5-dimethyl-benzaldehyd mit Ferrosulfat und Ammoniak (GATTERMANN, *A.* **393**, 223). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 52°. Mit Wasserdampf flüchtig.

CHO
$H_2N\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_3$
$CH_3\cdot$

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Butyrophenons* $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$.

4-Amino-butyrophenon $C_{10}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 65)*. — $2C_{10}H_{13}ON + H_2SO_4$. Blättchen. F: 216° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **21**, [1911], 427).

4-Acetamino-butyrophenon $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$ *(S. 65)*. F: 142° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134).

4-Benzamino-butyrophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. F: 170° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **21** [1911], 427). Schwer löslich in Alkohol.

4-Carbäthoxyamino-butyrophenon, 4-Butyryl-carbanilsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-butyrophenon und Chlorameisensäureäthylester in Wasser (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). — Nadeln. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

[4-Butyryl-phenyl]-harnstoff $C_{11}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-butyrophenon und Kaliumcyanat in Wasser (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). — Nadeln. F: 194°.

N.N'-Bis-[4-butyryl-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{24}O_3N_2 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. Blättchen. F: 235° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). Leicht löslich in Alkohol.

α-Amino-butyrophenon $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von α-Phthalimido-butyrophenon mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr (HILDESHEIMER, *B.* **43**, 2798). — Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Ammoniak 2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyrazin. Das Hydrochlorid liefert mit Kaliumrhodanid auf dem Wasserbad 2-Mercapto-4-äthyl-5-phenyl-imidazol (Syst. No. 3568). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 178°. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 190—200° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174°. Schwer löslich.

2. *Aminoderivate des Isobutyrophenons* $C_{10}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

α-Amino-isobutyrophenon $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Phthalimido-isobutyrophenon durch Erwärmen mit 10%iger Kalilauge und Kochen der entstandenen N-[α-Benzoyl-isopropyl]-phthalamidsäure mit 10%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **44**, 61). — Öl. Erstarrt in der Kälte zu einer glasigen Masse. Kp_{752}: 254—255° (korr.). Schwer löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Geht bei längerem Aufbewahren in eine Verbindung $C_{30}H_{37}O_2N_3$ (s. u.) über (G., *B.* **44**, 3091). Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht. — $C_{10}H_{13}ON + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sintert wasserhaltig von 137° an. Schmilzt wasserfrei bei 187—188°. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 205—206°. — Pikrat. Nadeln. F: 175°. Schwer löslich.

Verbindung $C_{30}H_{37}O_2N_3$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von α-Amino-isobutyrophenon (GABRIEL, *B.* **44**, 3091). — Krystalle (aus Petroläther). F: 105—106°. Die wäßr. Lösung reagiert nicht alkalisch. — Geht bei der Einw. von warmer 20%iger Salzsäure in α-Amino-isobutyrophenon über.

α-Benzamino-isobutyrophenon $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-isobutyrophenon und Benzoylchlorid in Natronlauge (BACHSTEZ, *B.* 47, 3168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 61°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Aceton.

α-Benzamidino-isobutyrophenon, N-[α.α-Dimethyl-phenacyl]-benzamidin $C_{17}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)_2\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Brom-isobutyrophenon und Benzamidin in siedendem Chloroform (KUNCKELL, *B.* 34, 641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol und Benzol.

3. ***Aminoderivat des 4-Propionyl-toluols (4-Methyl-propiophenons)*** $C_{10}H_{12}O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_2H_5$.

2-Acetamino-4-[β-jod-propionyl]-toluol, β-Jod-3-acetamino-4-methyl-propiophenon $C_{12}H_{14}O_2NI = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2I$. *B.* Aus Acet-o-toluidid und β-Jod-propionylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* 21, 461). — Nadeln (aus Toluol). F: 142—143° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Chloroform. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 3-Acetamino-4-methyl-benzoesäure. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 316.

4. ***Aminoderivate des 4-Acetyl-o-xylols (3.4-Dimethyl-acetophenons)*** $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$.

5-Amino-4-chloracetyl-o-xylol, ω-Chlor-6-amino-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{12}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von ω-Chlor-6-acetamino-3.4-dimethyl-acetophenon mit Salzsäure (KUNCKELL, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 86, 431). — F: 124°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Äther. — $C_{10}H_{12}ONCl + HCl$. Grünliche Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300° ohne zu schmelzen.

CH_3; $\cdot CH_3$; $H_2N\cdot$; $CO\cdot CH_2Cl$

5-Acetamino-4-chloracetyl-o-xylol, ω-Chlor-6-acetamino-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{12}H_{14}O_2NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Acetamino-o-xylol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 86, 430). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge und folgenden Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd 5.6.5′.6′-Tetramethyl-indigo. Gibt mit rauchender Salpetersäure ω-Chlor-2 (oder 5)-nitro-6-acetamino-3.4-dimethyl-acetophenon.

3(oder 6)-Nitro-5-acetamino-4-chloracetyl-o-xylol, ω-Chlor-2(oder 5)-nitro-6-acetamino-3.4-dimethyl-acetophenon $C_{12}H_{13}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-6-acetamino-3.4-dimethyl-acetophenon durch Einw. von rauchender Salpetersäure (KUNCKELL, SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 86, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther. — Einw. von siedender verdünnter Lauge: K., SCH.

5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des Äthyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$.

Äthyl-[β-m-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzal-m-toluidin und Methyläthylketon in Alkohol bei wochenlangem Aufbewahren (CH. MAYER, *Bl.* [4] 19, 430). — F: 127°. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in Alkohol Benzaldehyd-phenylhydrazon, Methyläthylketon und m-Toluidin-hydrochlorid; reagiert analog mit Semicarbazid-hydrochlorid.

Äthyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzal-p-toluidin und Methyläthylketon in alkoh. Lösung bei wochenlangem Aufbewahren (CH. MAYER, *Bl.* [4] 19, 429). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156°. Löslich in Alkohol und Benzol. — Zerfällt bei der Einw. von Schwefelsäure, Eisessig, Acetylchlorid, Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat in Äthylstyrylketon und p-Toluidin.

2. ***Aminoderivat des sek.-Butyl-phenyl-ketons (ω-Methyl-ω-äthyl-acetophenons)*** $C_{11}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$.

ω-Amino-ω-methyl-ω-äthyl-acetophenon $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von ω-Phthalimido-ω-methyl-ω-äthyl-acetophenon mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr im Xylolbad (FREYTAG, *B.* **48**, 655). — Öl. — Chloroaurat. Stäbchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Stäbchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Stäbchen. F: 193°.

3. ***Aminoderivate des 3-Acetyl-pseudocumols (2.3.6-Trimethyl-acetophenons)*** $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

5-Propionylamino-3-chloracetyl-pseudocumol, ω-Chlor-5-propionylamino-2.3.6-trimethyl-acetophenon $C_{14}H_{18}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Propionsäure-pseudocumidid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 574). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Isoamylalkohol, Aceton und Pyridin, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 5-Amino-3-chloracetyl-pseudocumol. Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei —12° 6-Nitro-5-propionylamino-3-chloracetyl-pseudocumol.

CH_3; $C_2H_5 \cdot CO \cdot HN \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$, $\cdot CO \cdot CH_2Cl$; CH_3

6-Nitro-5-propionylamino-3-chloracetyl-pseudocumol, ω-Chlor-4-nitro-5-propionylamino-2.3.6-trimethyl-acetophenon $C_{14}H_{17}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Propionylamino-3-chloracetyl-pseudocumol durch Einw. von rauchender Salpetersäure bei —12° (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 575). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 193,2° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Isoamylalkohol, Eisessig, Aceton, Benzol und Pyridin, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

CH_3; $O_2N \cdot$, $C_2H_5 \cdot CO \cdot HN \cdot$ [Ring] $\cdot CH_3$, $\cdot CO \cdot CH_2Cl$; CH_3

6. Aminoderivat des Caprophenons $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

ε-Benzolsulfamino-caprophenon $C_{18}H_{21}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 84—85° (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3162). — Verhalten gegen Alkali: B.

7. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O$.

1. ***Aminoderivate des [α.α-Dimethyl-n-valeryl]-benzols (ω.ω-Dimethyl-ω-propyl-acetophenons)*** $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

[δ-Amino-α.α-dimethyl-n-valeryl]-benzol, ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-amino-propyl]-acetophenon $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 3.3-Dimethyl-2-phenyl-3.4.5.6-tetrahydro-pyridin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 13). — $C_{13}H_{19}ON + HCl$. Prismen. F: ca. 220° (Zers.). — $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol.

[δ-Dimethylamino-α.α-dimethyl-n-valeryl]-benzol, ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-dimethylamino-propyl]-acetophenon $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus ω.ω-Dimethyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon und Dimethylamin in absol. Alkohol im Rohr bei 100° (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 15). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{18}: 178—179°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $C_{15}H_{23}ON + HCl$. Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 135—140° (MAQUENNEscher Block). — $2C_{15}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol.

2. ***Aminoderivate des 4(?)-Capronyl-toluols [4(?)-Methyl-caprophenons]*** $C_{13}H_{18}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

4(?)-[ε-Amino-capronyl]-toluol, ε-Amino-4(?)-methyl-caprophenon, ε-p(?)-Toluyl-n-amylamin $C_{13}H_{19}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kondensation von ε-Benzamino-n-capronsäurechlorid mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr im Cumolbad (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3159). Aus ε-Phthalimido-4(?)-methyl-caprophenon (Syst. No. 3211) durch Kochen mit Kalilauge und Verseifen der erhaltenen N-[ε-p(?)-Toluyl-n-amyl]-phthalamidsäure mit siedender 10%iger Salzsäure (B., *B.* **46**, 3161). — Krystalle.

F: 39—40°. Kp_{18}: 185—189°. Löst sich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — $C_{13}H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Methanol). F: 163°. — $C_{13}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Schwefelgelbe Krystalle. F: 114—116° (Zers.). — $2C_{13}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. F: 211° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: 148°.

4(?)-[ε-Benzolsulfamino-capronyl]-toluol, ε-Benzolsulfamino-4(?)-methyl-caprophenon $C_{19}H_{23}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 135° bis 136° (Böttcher, *B.* **46**, 3161). Unlöslich in Kalilauge. — Liefert beim Kochen mit 33%iger Kalilauge ein Öl.

8. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{20}O$.

1. ***Aminoderivat des γ-Methyl-γ-benzoyl-hexans (ω-Methyl-ω-äthyl-ω-propyl-acetophenons)*** $C_{14}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

ζ-Dimethylamino-γ-methyl-γ-benzoyl-hexan, ω-Methyl-ω-äthyl-ω-[γ-dimethylamino-propyl]-acetophenon $C_{16}H_{25}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-äthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon beim Erhitzen mit alkoh. Dimethylamin im Rohr auf 100° (Haller, Ramart-Lucas, *A. ch.* [9] **8**, 19). — Gelbliches, unangenehm riechendes Öl. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich in verd. Salzsäure. — $C_{16}H_{25}ON + HCl$. Krystalle. F: ca. 120° (Zers.). — $2C_{16}H_{25}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser.

2. ***Aminoderivat des 4-Capronyl-o-xylols (3.4-Dimethyl-caprophenons)*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

4-[ε-Amino-capronyl]-o-xylol, ε-Amino-3.4-dimethyl-caprophenon $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ε-Phthalimido-3.4-dimethyl-caprophenon durch Kochen mit Kalilauge und Verseifen der erhaltenen N-[ε-(3.4-Dimethyl-benzoyl)-n-amyl]-phthalamidsäure mit siedender 10%iger Salzsäure (Böttcher, *B.* **46**, 3163). — $C_{14}H_{21}ON + HCl$. Blätter (aus Essigester). Sintert bei 108°. F: 122°. — $C_{14}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 129° (Zers.). — $2C_{14}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 214° (Zers.). — Pikrat. Blätter. F: 142°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CH_3$ (rechts), $CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (unten)]

3. ***Aminoderivat des 2-Capronyl-p-xylols (2.5-Dimethyl-caprophenons)*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

2-[ε-Amino-capronyl]-p-xylol, ε-Amino-2.5-dimethyl-caprophenon $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ε-Phthalimido-2.5-dimethyl-caprophenon durch Kochen mit Kalilauge und Verseifen der erhaltenen N-[ε-(2.5-Dimethyl-benzoyl)-n-amyl]-phthalamidsäure mit siedender 10%iger Salzsäure (Böttcher, *B.* **46**, 3164). — $C_{14}H_{21}ON + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 86° bis 87°. — $C_{14}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter. F: 125° (Zers.). — $2C_{14}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 206° (Zers.). — Pikrat. Nadeln. F: 122°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (rechts), CH_3 (unten)]

4. ***Aminoderivat des 4-Capronyl-m-xylols (2.4-Dimethyl-caprophenons)*** $C_{14}H_{20}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

4-[ε-Amino-capronyl]-m-xylol, ε-Amino-2.4-dimethyl-caprophenon $C_{14}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ε-Phthalimido-2.4-dimethyl-caprophenon durch Kochen mit Kalilauge und Verseifen der erhaltenen N-[ε-(2.4-Dimethyl-benzoyl)-n-amyl]-phthalamidsäure mit siedender 10%iger Salzsäure (Böttcher, *B.* **46**, 3164). — $C_{14}H_{21}ON + HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln (aus Essigester). F: 88—90°. — $C_{14}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. F: 99° (Zers.). — $2C_{14}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 208° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Tafeln. F: 136°.

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot CH_3$ (rechts unten), $CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ (unten)]

9. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{22}O$.

1. ***Aminoderivat des n-Hexyl-β-phenäthyl-ketons*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$.

n-Hexyl-[β-p-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{22}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-p-toluidin und Methyl-n-hexyl-keton in alkoh. Lösung bei wochenlangem Aufbewahren (Ch. Mayer, *Bl.* [4] **19**, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. — Zersetzt sich bei der Einw. von Schwefelsäure oder von Piperidin in siedender alkoholischer Lösung unter Bildung von n-Hexyl-styryl-keton.

2. ***Aminoderivate des [α.α-Diäthyl-n-valeryl]-benzols (ω.ω-Diäthyl-ω-propyl-acetophenons)*** $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

[δ-Amino-α.α-diäthyl-n-valeryl]-benzol, ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-amino-propyl]-acetophenon $C_{15}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit heißer konzentrierter Salzsäure (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 20). — $2C_{15}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

[δ-Dimethylamino-α.α-diäthyl-n-valeryl]-benzol, ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-dimethylamino-propyl]-acetophenon $C_{17}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus ω.ω-Diäthyl-ω-[γ-chlor-propyl]-acetophenon und Dimethylamin in Alkohol im Rohr bei 100° (HALLER, RAMART-LUCAS, *A. ch.* [9] **8**, 21). — $2C_{17}H_{27}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser.

10. Aminoderivate des n-Nonyl-β-phenäthyl-ketons $C_{18}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$.

n-Nonyl-[β-m-toluidino-β-phenyl-äthyl]-keton $C_{25}H_{35}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzal-m-toluidin und Methyl-n-nonyl-keton in alkoh. Lösung (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: 72°. — Wird durch Schwefelsäure unter Bildung von n-Nonyl-styryl-keton zersetzt.

e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$.

1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen C_9H_8O.

1. ***Aminoderivat des Zimtaldehyds*** $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$.

3.5-Dinitro-2-methylamino-zimtaldehyd-anil $C_{16}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 6.8-Dinitro-2-oxy-1-methyl-1.2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3113) in Benzol (KAUFMANN, STRÜBIN, *B.* **44**, 688). — Gelbe Nadeln. F: 186°. — Zersetzt sich anscheinend bei längerem Erwärmen mit Alkohol. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure 6.8-Dinitro-chinolin-chlormethylat.

[Formel: Benzolring mit $CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$, $\cdot NH \cdot CH_3$, $\cdot NO_2$, $O_2N \cdot$]

2. ***Aminoderivat des Hydrindons-(1)*** $C_9H_8O = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH_2$.

2-Amino-hydrindon-(1) $C_9H_9ON = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH \cdot NH_2$ *(S. 71)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-hydrindon-(1) mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig (THIELE, WEITZ, *A.* **377**, 16). Durch Erhitzen von 2-Phthalimido-hydrindon-(1) mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 135° im Einschlußrohr (PFAEHLER, *B.* **46**, 1701). — Pikrat. F: 154° bis 156° (PF.).

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$.

1. ***Aminoderivate des Benzalacetons*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Dimethylamino-benzalaceton $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 72)*. Orangerote Nadeln. F: 136—137° (BORSCHE, *A.* **375**, 177), 134° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 126 Anm. 3). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., K.

α-Dipropylamino-γ-oxo-α-phenyl-α-butylen, [α-Dipropylamino-benzal]-aceton $C_{16}H_{23}ON = (C_2H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-acetyl-acetylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 206) und Dipropylamin in Petroläther (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 576). — Krystalle. F: 47°. — Liefert mit Hydrazinsulfat und Kaliumcarbonat in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol (A., *C. r.* **155**, 53; *A. ch.* [8] **29**, 587).

δ-Amino-γ-oxo-α-phenyl-α-butylen, Aminomethyl-styryl-keton, α'-Amino-α-benzal-aceton $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Oximinomethyl-styryl-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 376) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1769). — Chlorostannat. Prismen (aus verd. Salzsäure). Löslich in heißem Wasser und in Methanol. Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren. — $2C_{10}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 190°. — Pikrat $C_{10}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 167° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Methanol.

Benzaminomethyl-styryl-keton $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorostannat des Aminomethyl-styryl-ketons durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natriumacetat in Eisessig (FOULDS, ROBINSON, *Soc.* **103**, 1769). — Nadeln (aus Methanol). F: 121°. Schwer löslich in Äther, kaltem Benzol und Alkohol. — Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in 2-Phenyl-5-styryl-oxazol (Syst. No. 4201) über.

2. ***Aminoderivate des 3 - Methyl - hydrindons - (1)*** $C_{10}H_{10}O = C_6H_4{<}^{CH(CH_3)}_{CO}{>}CH_2$.

6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{10}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methyl-hydrindon-(1) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 195) mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1280). — Gelbe Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 103,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür 6-Chlor-3-methyl-hydrindon-(1). — $C_{10}H_{11}ON + HCl$. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. F: 144°. Leicht löslich in Alkohol.

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3$ mit $CH(CH_3)$, CH_2, CO]

6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1)-oxim $C_{10}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_9H_6(:N\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1) und Hydroxylamin in Alkohol (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1280). — Krystalle (aus Wasser). F: 145,5°.

6-Acetamino-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_9H_6O\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1) und Essigsäureanhydrid (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1281). — Krystalle (aus Wasser). F: 182°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser.

6-Benzamino-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_9H_6O\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1) durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1281). — F: 181°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol.

6-Phenylthioureido-3-methyl-hydrindon-(1) $C_{17}H_{16}ON_2S = CH_3\cdot C_9H_6O\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-hydrindon-(1) und Phenylsenföl (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1280). — F: 181,5°. Schwer löslich in Alkohol.

3. **Aminoderivat des γ-Oxo-α-phenyl-α-amylens** $C_{11}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Diäthylamino-γ-oxo-α-phenyl-α-amylen, α-Diäthylamino-β-propionyl-styrol $C_{15}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-propionyl-acetylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 207) und Diäthylamin unter Kühlung (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 575). — Krystalle (aus Petroläther). F: 45°. Kp_{14}: 179—180°. — Liefert mit Hydrazinsulfat und Kaliumcarbonat in siedendem verd. Alkohol 3-Äthyl-5-phenyl-pyrazol (A., *C. r.* **155**, 53; *A. ch.* [8] **29**, 587).

4. **Aminoderivat des γ-Oxo-α-phenyl-α-hexylens** $C_{12}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Diäthylamino-γ-oxo-α-phenyl-α-hexylen, α-Diäthylamino-β-butyryl-styrol $C_{16}H_{23}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-butyryl-acetylen (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 208) und Diäthylamin unter Kühlung (ANDRÉ, *C. r.* **152**, 526; *A. ch.* [8] **29**, 575). — F: 40°. — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Saurer Schwefligsäureester des 5-Amino-1.1-dioxy-1.2-dihydro-naphthalins $C_{10}H_{11}O_4NS$, s. Formel I. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.5) durch Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung und Alkohol und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1693; *A. ch.* [9] **7**, 57). — Nadeln (aus verd. Alkohol).

I. $C_6H_3(NH_2)$ mit $C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_2$ und $CH{=}CH$ II. $C_6H_3(NH_2)$ mit $C(OH)(O\cdot SO_2H)\cdot CH_2$ und $CH{=}CH$

Saurer Schwefligsäureester des 8-Amino-1.1-dioxy-1.2-dihydro-naphthalins $C_{10}H_{11}O_4NS$, s. Formel II. *B.* Durch Kochen von Naphthylendiamin-(1.8) mit $NaHSO_3$-Lösung und Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Salzsäure (WOROSHZOW, Ж. **47**, 1695; *A. ch.* [9] **7**, 60). — Krystalle (aus absol. Alkohol).

g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

α-Aminoacetyl-naphthalin, Aminomethyl-α-naphthyl-keton $C_{12}H_{11}ON = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von Oximinomethyl-α-naphthyl-keton (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 389) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1307; PICTET, MANEVITCH, *C.* **1913** I, 1032; MADINAVEITIA, *Bl.* [4] **25**, 605). — Sehr unbeständig (P., MAN.). — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 245—250° (Zers.) (P., MAN.). Löslich in heißem Alkohol und in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (MAD.). — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Schwach orangefarbene Nadeln. F: 225° bis 229° (Zers.) (L., R.).

Acetaminomethyl-α-naphthyl-keton $C_{14}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem Aminomethyl-α-naphthyl-keton mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge (PICTET, MANEVITCH, *C.* **1913** I, 1032). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol bei 70—75° Acetaminomethyl-α-naphthyl-carbinol.

Benzaminomethyl-α-naphthyl-keton $C_{19}H_{15}O_2N = C_{10}H_7\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorostannat des Aminomethyl-α-naphthyl-ketons durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und Natriumacetat in Eisessig (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1308). — Nadeln (aus Methanol). F: 150°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Liefert bei Einw. von konz. Schwefelsäure 2-Phenyl-5-α-naphthyl-oxazol.

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Aminoderivate des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = (C_6H_5)_2CO$.

Monoaminoderivate des Benzophenons.

2-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 76)*. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf 100° oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat und verd. Kalilauge nur 2-Methylamino-benzophenon (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 103).

2-Methylamino-benzophenon $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 77)*. *B.* Beim Methylieren von 2-Amino-benzophenon mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge bei 100° oder mit Dimethylsulfat und Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 103, 105). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 69°. Kp_{12}: 185—187°; Kp: 280—290°. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 100° geringe Mengen einer bei 164° schmelzenden Verbindung (vielleicht N-Methyl-N'-phenyl-N-[2-benzoyl-phenyl]-harnstoff). — Hydrojodid. Krystalle (aus Wasser). F: 184—186°.

5-Chlor-2-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 79)*. *B.* Man erhitzt 4-Chlor-anilin mit 2 Mol Benzoylchlorid bei Gegenwart von Zinkchlorid erst auf 100—180°, dann auf 200—220° und spaltet das entstandene 5-Chlor-2-benzamino-benzophenon durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure (ANGEL, *Soc.* **101**, 517). — F: 98°.

Cl
$\cdot CO\cdot C_6H_5$
NH_2

5-Chlor-2-benzamino-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108° (ANGEL, *Soc.* **101**, 516). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

5-Brom-2-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Brom-2-benzamino-benzophenon beim Erhitzen von 4-Brom-anilin mit 2 Mol Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid erst auf 100° bis 180°, dann auf 200—230° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol und konz. Salzsäure (ANGEL, *Soc.* **101**, 518). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Chloroform + Petroläther). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Br
$\cdot CO\cdot C_6H_5$
NH_2

5-Brom-2-benzamino-benzophenon $C_{20}H_{14}O_2NBr = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Aus 5-Brom-2-amino-benzophenon durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ANGEL, *Soc.* **101**, 518). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

3-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 81)*. F: 86° (korr.) (MONTAGNE, *R.* **36**, 260). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 322; M.) oder bei zweitägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge (M.) 3-Amino-benzhydrol.

3-Dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 81)*. F: 47°; Kp_{15}: 216° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 105). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., K.

Trimethyl-[3-benzoyl-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{18}ON\cdot I$ *(S. 81)*. *B.* Aus 3-Amino-benzophenon und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 105). Krystalle (aus Wasser). F: 165° (Zers.).

4-Chlor-3-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-3-nitro-benzophenon mit Eisen und Essigsäure (MARON, FOX, *B.* **47**, 2778) oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (MONTAGNE, *R.* **36**, 262). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (MA., F.), 92° (korr.) (Mo.). Kp_{14}: 240—241° (Mo.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (MA., F.). — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Chlor-3-amino-benzhydrol (Mo.).

[Formel: NH_2 / $Cl\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$]

4-Chlor-3-acetamino-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf in Benzol suspendiertes 4-Chlor-3-amino-benzophenon (MARON, FOX, *B.* **47**, 2778). — Nadeln (aus Ligroin). F: 79—81°.

4′-Chlor-3-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4′-Chlor-3-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (MONTAGNE, *R.* **36**, 265). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116,5° (korr.). Kp_{10}: 235—237° (geringe Zers.). — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4′-Chlor-3-amino-benzhydrol.

4.4′-Dichlor-3-amino-benzophenon $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$ *(S. 81)*. Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4′-Dichlor-3-amino-benzhydrol (MONTAGNE, *R.* **36**, 268).

4-Brom-3-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (MONTAGNE, *R.* **36**, 263). — Hellgelbe, monoklin prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 85° (korr.). Kp_{17}: 254,5°. — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Brom-3-amino-benzhydrol.

[Formel: NH_2 / $Br\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_5$]

4′-Brom-3-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4′-Brom-3-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (MONTAGNE, *R.* **36**, 266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (korr.). Kp_{11}: ca. 250° (unter schwacher Zersetzung). — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4′-Brom-3-amino-benzhydrol.

4.4′-Dibrom-3-amino-benzophenon $C_{13}H_9ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.4′-Dibrom-3-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (MONTAGNE, *R.* **36**, 268). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149,5° bis 150° (korr.). — Gibt bei 2-tägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4′-Dibrom-3-amino-benzhydrol.

[Formel: NH_2 / $Br\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Br$]

4-Amino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 81)*. *B.* Aus Benzophenon und Hydroxylamin in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Ferrosulfat bei 140° (DE TURSKI, D.R.P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von Anilin mit 2 Mol Benzoylchlorid 15 Min. auf 170—180°, dann unter wiederholtem Zusatz von Zinkchlorid 10 Stdn. auf 200—210°; das zweimal aus Alkohol umkrystallisierte 4-Benzamino-benzophenon verseift man durch 7-stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CLARKE, ESSELEN, *Am. Soc.* **33**, 1138). — F: 124° (korr.) (DERICK, BORNMANN, *Am. Soc.* **35**, 1286). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 26° (colorimetrisch bestimmt): $5,7\times 10^{-10}$ (D., B.). — Liefert mit 2 Mol Brom in Chloroform 3.5-Dibrom-4-amino-benzophenon (CL., E.). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D.R.P. 241971; *C.* **1912** I, 306; *Frdl.* **10**, 945. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{13}H_{11}ON + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelgelbbraune Prismen. F: 11° (SUDBOROUGH, *Soc.* **109**, 1346).

4-Dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 82)*. *Darst.* {Man erhitzt 20 Tle. Benzanilid ... (Höchster Farbw., D.R.P. 41751; *Frdl.* **1**, 45}; Organic

Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 211). — Schwach gelbe Nadeln und Blättchen (aus Petroläther). F: 92° (NEUNDLINGER, *A.* **409**, 185). — Gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform 3-Brom-4-dimethylamino-benzophenon; bei Einw. von überschüssigem Brom erhält man ein Perbromid, das beim Behandeln mit Kaliumcarbonat in Alkohol + Aceton ebenfalls in 3-Brom-4-dimethylamino-benzophenon übergeht (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 317). Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° 4-Dimethylamino-tetraphenyläthylen; Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 130°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 106.

4-Salicylalamino-benzophenon $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Salicylaldehyd in Alkohol (TORREY, PORTER, *Am. Soc.* **33**, 58). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in Natronlauge.

4-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzophenon, 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-[4-benzoyl-anil] $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in siedendem Alkohol (TORREY, PORTER, *Am. Soc.* **33**, 59). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 152°. Unlöslich in Alkalien.

4-[Methyl-benzoyl-amino]-benzophenon $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzophenon mit Benzoylchlorid auf 200° (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 107). — Krystalle (aus Essigester). F: 105,5°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., K.

2'(?)-Chlor-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2(?)-Chlor-4'-nitro-benzophenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 230) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (MONTAGNE, *B.* **49**, 2255). — Gelbe, monoklin prismatische Krystalle (aus Essigester). F: 112° (korr.).

4'-Chlor-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Chlor-4-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (MONTAGNE, *B.* **49**, 2256). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184,5° (M., *R.* **39**, 341 Anm. 4). Kp_{14}: 262°. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge nur wenig verändert.

4'-Chlor-4-dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid und Eintragen des Reaktionsprodukts in warme verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 290065; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 211). — F: 129—130°. — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Indolderivaten und Erhitzen der Reaktionsprodukte mit aromatischen Aminen: H. F.

4'-Chlor-4-diäthylamino-benzophenon $C_{17}H_{18}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid und Eintragen des Reaktionsproduktes in warme verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 290065; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 211). — F: 106°. — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Indolderivaten und Erhitzen der Reaktionsprodukte mit aromatischen Aminen: H. F.

4'-Chlor-4-methylanilino-benzophenon $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Methyldiphenylamin und Phosphoroxychlorid und Eintragen des Reaktionsproduktes in warme verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 290065; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 211). — F: 195°. — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit 1-Äthyl-2-methyl-indol, Erhitzen mit aromatischen Aminen und Sulfurieren: H. F.

3-Brom-4-dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzophenon und 1 Mol Brom in Chloroform (ESSELEN, CLARKE, *Am. Soc.* **36**, 317). — Krystalle (aus Alkohol). F: 80°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und Alkohol 3-Brom-4-dimethylamino-benzhydrol.

Br
$C_6H_5\cdot CO\cdot\langle\;\rangle\cdot N(CH_3)_2$

4'-Brom-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}ONBr = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Brom-4-nitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (MONTAGNE, *B.* **49**, 2258). — Krystalle (aus Essigester). F: 196,5° (korr.). Kp_{15}: 279° (unter geringer Zersetzung). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nur wenig verändert.

3.5-Dibrom-4-amino-benzophenon $C_{13}H_9ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und 2 Mol Brom in siedendem Chloroform (CLARKE, ESSELEN, *Am. Soc.* **33**, 1138). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, Chloroform und heißem Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der

Br
$C_6H_5\cdot CO\cdot\langle\;\rangle\cdot NH_2$
Br

Reduktion mit Aluminiumamalgam und verd. Alkohol 3.5-Dibrom-4-amino-benzhydrol; bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird Brom abgespalten.

3-Nitro-4-amino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 86)*. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzophenon und alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Natriumacetat bei 124—128° im Einschlußrohr (MARON, FOX, *B.* **47**, 2778). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5°. Löslich in Eisessig, Pyridin und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und siedendem Wasser.

NO_2 / $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

3-Nitro-4-dimethylamino-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzophenon mit alkoh. Dimethylamin-Lösung und Natriumacetat auf 110—170° im Einschlußrohr (MARON, FOX, *B.* **47**, 2779). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116°. Schwer löslich in Ligroin, leichter in Alkohol.

3-Nitro-4-anilino-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 86)*. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-benzophenon und Anilin auf dem Wasserbad (MARON, FOX, *B.* **47**, 2779).

3-Nitro-4-acetamino-benzophenon $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-amino-benzophenon mit Acetanhydrid, Eisessig und Natriumacetat (MARON, FOX, *B.* **47**, 2779). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol.

3-Nitro-4-benzamino-benzophenon $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-benzophenon mit Benzoesäure (MARON, FOX, *B.* **47**, 2778). — Blättchen (aus Aceton). F: 154—155°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Diaminoderivate des Benzophenons.

3.3'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 88)*. Ein durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-benzophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig dargestelltes Präparat zeigte den Schmelzpunkt 150,5°; bei einem anderen Versuch wurde ein bei 150° bis 160° schmelzendes Präparat erhalten (MONTAGNE, *B.* **48**, 1036; vgl. M., *B.* **49**, 2259 Anm. 1). Ist in kleinen Mengen unter vermindertem Druck destillierbar; Kp_{11}: 285° (M., *B.* **49**, 2259 Anm. 1). — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge allmählich in 3.3'-Diamino-benzhydrol über (M., *B.* **49**, 2259).

4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon mit Zinnchlorür und Salzsäure (MONTAGNE, *B.* **48**, 1030). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167,5° (korr.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol (M., *B.* **49**, 2260).

$[Cl\cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$

4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (MONTAGNE, *B.* **49**, 2267). — Krystalle (aus verd. Alkohol). — Schmilzt unscharf bei 98—99°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol 3.3'-Diamino-benzhydrol (M., *B.* **49**, 2267), beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Brom-3.3'-diamino-benzhydrol (M., *B.* **49**, 2260).

NH_2 NH_2 / $C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3\cdot Br$

4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (MONTAGNE, *B.* **48**, 1033). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178,5—179° (korr.) (M., *B.* **48**, 1033); schmilzt bisweilen bei 168°, nach dem Erstarren bei 178,5—179° (M., *B.* **49**, 2261 Anm. 1). — Wird durch Natriumamalgam und Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert (M., *B.* **49**, 2262), in der Siedehitze zu 3.3'-Diamino-benzhydrol reduziert (M., *B.* **48**, 1037). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge unter gleichzeitiger Bromabspaltung 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol (M., *B.* **49**, 2261).

$[Br\cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$

3.4'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 88)*. *B.* {Bei der Reduktion von 3.4'-Dinitro-benzophenon .... (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2294}; MONTAGNE, *B.* **49**, 2271 Anm.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol 3.4'-Diamino-benzhydrol.

4-Chlor-3.4'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (MONTAGNE, *B.* **49**, 2271). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164,5°. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol 3.4'-Diamino-benzhydrol.

NH_2
Cl·⬡·CO·⬡·NH_2

4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (MONTAGNE, *B.* **49**, 2268). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164° (korr.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol 3.4'-Diamino-benzhydrol.

NH_2
Br·⬡·CO·⬡·NH_2

4.4'-Diamino-benzophenon $C_{13}H_{12}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 88). B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenylmethan durch Erhitzen mit Natriumsulfid und Schwefel und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (BASF, D. R. P. 289108; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 207). Durch Umsetzung von Acetanilid mit Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser und Verseifung des entstandenen 4.4'-Bis-acet-amino-benzophenons mit heißer Schwefelsäure (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 220). — F: 241° (BASF; F., K.). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47**, 2129; in schwach saurer Lösung: WATSON, MEEK, *Soc.* **107**, 1568. — Über Azofarbstoffe aus 4.4'-Diamino-benzophenon vgl. F., K., *Helv.* **1**, 224. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 240° (F., K., *Helv.* **1**, 222).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-4.4'-diamino-benzophenon, Michlersches Keton $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ *(S. 89). B.* In geringer Menge durch Umsetzung von Dimethylanilin mit Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser oder verd. Salzsäure (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 223). Durch Kochen von Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol mit alkoh. Kalilauge (FISCHL, *M.* **34**, 348). — F: 177° (F., K.), 179° (COHEN, *R.* **38**, 123). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47**, 2129; in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure: BALY, KRULLA, *Soc.* **101**, 1474; vgl. WATSON, MEEK, *Soc.* **107**, 1568. Zeigt in alkoh. Lösung schwache Fluorescenz (B., KR.). Löst sich bei 20—25° in Wasser zu 0,04%, in Pyridin zu 10% (DEHN, *Am. Soc.* **39**, 1401). Thermische Analyse des Systems mit Dimethylanilin: SCHMIDLIN, LANG, *B.* **45**, 911. MICHLERsches Keton löst sich mit gelber Farbe in Phenol (SEMPER, *A.* **381**, 264), Acetaldehyd, Benzaldehyd (C., *R.* **38**, 122) und Eisessig (S.; C.). Bildet mit Überchlorsäure und mit Oxalsäure in Äther + Benzol orangefarbene Salze (S.).

MICHLERsches Keton gibt bei der Reduktion mit Zinkspänen und Eisessig, Schwefelsäure oder Salzsäure (FISCHL, *M.* **34**, 343), mit verkupfertem Zinkstaub und Salzsäure (F., *M.* **35**, 523) oder mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (F., *M.* **35**, 526) Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol; bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der Wärme erhält man Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* **39**, 3775; vgl. F., *M.* **35**, 526). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und 80%igem Alkohol ca. 45% 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und ca. 54% Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (COHEN, *R.* **38**, 121). Liefert bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und siedender konz. Salzsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (F., *M.* **35**, 531). {Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandeln .... mit Brenzcatechin .... (SACHS, THONET, *B.* **37**, 3332)}; Protoblau entsteht auch beim Erhitzen von MICHLERschem Keton mit Brenzcatechin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (VOTOČEK, KÖHLER, *B.* **46**, 1768). Beim Erhitzen mit Resorcin und Phosphoroxychlorid entsteht ein grüner Farbstoff, der bei Einw. von Alkalien violett wird; beim Erhitzen mit Hydrochinon und Phosphoroxychlorid erfolgt keine Reaktion (V., K.). MICHLERsches Keton liefert beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid auf 220° 4'-Dimethylamino-2.4-dioxy-benzophenon und Dimethylanilin (WENZING, *B.* **47**, 2153). Gibt beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 150° α.α-Diphenyl-β.β-bis-[4-dimethyl-amino-phenyl]-äthylen (S. 91); Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 130°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 107, 108. Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von MICHLERschem Keton in Benzol entsteht die chinoide Form des Tetramethyldiamino-benzophenonchlorids (S. 74) (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 734; vgl. STAUDINGER, *B.* **42**, 3982). Zur Kondensation mit tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (BASF, D. R. P. 27789; *Frdl.* **1**, 80; LEMOULT, *C. r.* **132**, 885) vgl. KARRER, *B.* **50**, 1497. MICHLERsches Keton gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat und etwas Benzol auf 190° im Einschlußrohr N-Phenyl-auramin (S. 392) (STAU., ENDLE, *B.* **50**, 1044). Liefert mit MICHLERschem Hydrol

in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4.4'-Bis-dimethylamino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzophenon (S. 408) (FISCHL, *M.* **34**, 340). Bei der Reaktion zwischen MICHLERschem Keton und Methylmagnesiumjodid *(vgl. Hptw., S. 91)* erhält man neben α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen in geringen Mengen eine Verbindung $C_{36}H_{44}N_4$ (s. u.), eine Verbindung vom Schmelzpunkt 227° (gelbliche Blättchen) und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 274° (gelbe Krystalle) (LEMOULT, *C. r.* **157**, 725). Bei der Einw. auf Äthylmagnesiumjodid entsteht ausschließlich α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-propylen (L.). MICHLERsches Keton liefert mit Cyclohexylmagnesiumbromid in Äther bei mehrstündigem Erwärmen Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-cyclohexyliden-methan (S. 88) (WAHL, MEYER, *Bl.* [4] **7**, 29; L., *C. r.* **152**, 963; **155**, 218; SCHMIDLIN, v. ESCHER, *B.* **45**, 897).

$C_{17}H_{20}ON_2 + SnCl_4$. Scharlachroter, flockiger Niederschlag (SEMPER, *A.* **381**, 264). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. — $3C_{17}H_{20}ON_2 + 2WO_3$. Kaffeebraun, wird beim Trocknen scharlachrot (KAFKA, *Fr.* **52**, 606). — Verbindung mit 1.3-Dinitro-benzol $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_4O_4N_2$. Hellrote Platten. F: 91° (VAN ROMBURGH, *C.* **1911** II, 444). — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol: $C_{17}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). F: 123° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 792). — $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Nadeln. F: 105° (korr.) (SU., B.).

Verbindung $C_{36}H_{44}N_4$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Neben α.α-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen und anderen Verbindungen bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf MICHLERsches Keton (LEMOULT, *C. r.* **157**, 726). — Schwach gelbliche oder nahezu farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 157—158°.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid, Auramin $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:NH$ *(S. 91)*. Zur Darstellung von reiner Auraminbase schüttelt man eine wäßr. Suspension oder eine wäßrig-alkoholische Lösung des durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten Hydrochlorids in der Kälte mit Benzol und überschüssiger verdünnter Natronlauge (SEMPER, *A.* **381**, 247). — Die Auraminbase färbt sich an kohlendioxydhaltiger feuchter Luft oberflächlich gelb (S.). Die farblose Lösung in Benzol wird auf Zusatz von Alkohol gelb (S.). Die Lösung der Auraminbase in Phenol ist orange und wird auf Zusatz von Alkohol oder Äther gelb (S.). Absorptionsspektrum der Auraminbase in Alkohol und in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47**, 2127; des salzsauren Salzes in Wasser: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 702; in Alkohol: S., *A.* **381**, 240; des essigsauren Salzes in Alkohol: G., F.-A. Absorptionsspektrum von mit Auramin angefärbter Gelatine: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231. Elektrolytische Leitfähigkeit des salzsauren Salzes in Wasser bei 25° und Änderung der Leitfähigkeit nach Zusatz von 1 Mol Natronlauge: S., *A.* **381**, 251. Die Auraminbase gibt in äther. Lösung mit überschüssiger ätherischer Salzsäure und mit überschüssiger Oxalsäure orangefarbene mehrsäurige Salze (S., *A.* **381**, 250). Liefert in Äther + Benzol mit Mercurichlorid und mit Zinntetrachlorid farbige Additionsprodukte (S.). Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein eine orangerote Färbung (S., *A.* **381**, 248).

$C_{17}H_{21}N_3 + HCl + H_2O$. Adsorption durch Fasertonerde, Bolus und Blutkohle: FREUNDLICH, POSER, *C.* **1915** I, 778; durch Quecksilbersulfid-Sol: FR., HASE, *Ph. Ch.* **89**, 426. Diffusion in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* **87**, 458. Absorptionsspektrum und elektrische Leitfähigkeit s. o. Gibt in wäßr. Lösung mit Silbernitrat erst beim Erwärmen oder beim Zufügen von Salpetersäure Silberchlorid; bei längerem Aufbewahren einer mit Silbernitrat versetzten Lösung scheidet sich eine in gelbe Nadeln krystallisierende Additionsverbindung aus, die beim Kochen mit Alkohol Silberchlorid liefert (SEMPER, *A.* **381**, 249). — Perchlorat. Gelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (S., *A.* **381**, 248). — Essigsaures Salz. Absorptionsspektrum s. o.

N-Phenyl-auramin $C_{23}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_5$ *(S. 93)*. *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon bei 190° und auf 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon bei 170° (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1044).

N-[4-Nitro-phenyl]-auramin $C_{23}H_{24}O_2N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus Auraminbase und 4-Nitro-anilin bei 160° (SEMPER, *A.* **381**, 260). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Amylalkohol oder Essigester). F: 226°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, Essigester und Aceton, sehr wenig in kaltem Alkohol und Amylalkohol; die Lösungen sind gelb, schwach orangefarben. Löslich in Phenol und Eisessig mit blutroter Farbe. Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in Alkohol: S., *A.* **381**, 240.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-auramin $C_{23}H_{23}O_4N_5 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Auraminbase und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Benzol (SEMPER, *A.* **381**, 261). — Rote Krystalle. F: 198°. Ziemlich leicht löslich in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol und Amylalkohol; die Lösungen sind orange. Löslich in Phenol und Eisessig mit tief dunkelroter Farbe. Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in Alkohol: S., *A.* **381**, 240.

N-Pikryl-auramin $C_{23}H_{22}O_6N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Auraminbase und Pikrylchlorid in Benzol (SEMPER, *A.* **381**, 262). — Schwarze Prismen mit $^1/_2C_6H_6$ (aus Benzol), rote Prismen (aus Alkohol). F: 211° (benzolfrei). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, löslich in Äther, schwer in Alkohol und Amylalkohol mit orangeroter Farbe, unlöslich in Gasolin und Wasser. Löslich in Phenol und Eisessig mit braunroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder bei der Einw. von überschüssiger ätherischer Salzsäure Pikramid und MICHLERsches Keton. — $C_{23}H_{22}O_6N_6 +$ HCl. Bronceglänzende Nadeln (S., *A.* **381**, 263). Die Lösung in absol. Alkohol ist braunrot; Absorptionsspektrum dieser Lösung: S., *A.* **381**, 240.

N-[4-Methoxy-phenyl]-auramin $C_{24}H_{27}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und 4-Methoxy-phenylisocyanat bei 120° (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1045). — Orangerote Krystalle. F: 172—173°.

N-Acetyl-auramin $C_{19}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf in Benzol suspendierte Auraminbase (SEMPER, *A.* **381**, 253). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (S.). Absorptionsspektrum von Acetylauramin in Alkohol: GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47**, 2129; von salzsaurem Acetylauramin in Alkohol: S., *A.* **381**, 240. Acetylauramin nimmt bei Einw. von Säuredämpfen oder von Kohlendioxyd eine bläuliche Färbung an; die gelben Lösungen werden bei Einw. von Säuren blau; über Anwendung von Acetylauramin als Indicator vgl. S., *A.* **381**, 257. Löst sich in Phenol mit moosgrüner Farbe, die beim Verdünnen mit Äther wieder verschwindet (S., *A.* **381**, 254). — Färbt sich bei längerer Belichtung oberflächlich orangegelb (S.). Gibt beim Kochen mit Salzsäure MICHLERsches Keton und Acetamid (S.). — $C_{19}H_{23}ON_3 + HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Grünglänzende Nadeln (aus absol. Alkohol) (S.). Löslich in Eisessig und Alkohol mit blauvioletter, in Aceton mit rötlichvioletter, in Chloroform mit violettroter Farbe; die Lösung in Wasser ist violettblau, in dickeren Schichten rot. Absorptionsspektrum s. o. Bildet mit überschüssiger Salzsäure ein orangefarbenes zweisäuriges Salz.

Jodmethylat des N-Acetyl-auramins $C_{20}H_{26}ON_3I = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C[N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3]:C_6H_4:N(CH_3)_2I$. *B.* Aus N-Acetyl-auramin und Methyljodid in Chloroform (SEMPER, *A.* **381**, 256). — Schwarzgrüne, äußerst hygroskopische Masse. Löslich in Wasser und Alkohol mit tief grünblauer Farbe. Absorptionsspektrum in Alkohol: S. Die wäßr. Lösung wird bei Zusatz von überschüssigem Alkali erst hellblau, dann farblos. — Zersetzt sich in wäßr. Lösung sehr bald unter Bildung von MICHLERschem Keton.

N-Benzoyl-auramin $C_{24}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 95)*. — $C_{24}H_{25}ON_3$ + HCl. Dunkelviolettes, sehr hygroskopisches Pulver (SEMPER, *A.* **381**, 259). Die Lösungen zeigen dieselben Färbungen wie die des salzsauren N-Acetyl-auramins (s. o.).

N-Benzolsulfonyl-auramin $C_{23}H_{25}O_2N_3S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Auraminbase und Benzolsulfochlorid in Benzol (SEMPER, *A.* **381**, 259). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Essigester). F: 182°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Äther, leicht in Chloroform. Löslich in Eisessig und in Phenol mit rotbrauner Farbe. Liefert sehr unbeständige Salze.

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-hydrazon $C_{17}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit 1 Mol Hydrazinhydrat und etwas Alkohol auf 180° im Einschlußrohr (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 232; CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 119; WOLFF, *A.* **394**, 92). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (WIE., R.; C., K.; Wo.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Methanol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, Äther und kaltem Alkohol (C., K.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (C., K.). Die Lösungen sind rot (Wo.). — Färbt sich an der Luft infolge Bildung eines Carbonats dunkler (WIE., R.). Liefert beim Erhitzen auf 280° unter vermindertem Druck (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2211) oder bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd in Benzol oder Xylol (WIE., R.; ST., K.) 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-azin (S. 394). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und absol. Alkohol oder mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther auf dem Wasserbad N.N'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-hydrazin (C., K.). Einw. von Brom und Jod: C., K. Wird durch konz. Schwefelsäure in der Kälte in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Hydrazin gespalten (C., K.); dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit verd. Essigsäure; man erhält deshalb bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (C., K., *J. pr.* [2] **86**, 126). Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 150° 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Wo.).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-benzalhydrazon $C_{24}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-hydrazon und Benzaldehyd in heißem Alkohol (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 232) oder in siedendem Benzol (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 121). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (W., R.;

C., K.). Unlöslich in verd. Essigsäure, löslich in verd. Mineralsäuren mit orangeroter Farbe (W., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und absol. Alkohol N-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-N'-benzal-hydrazin (C., K.). Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren zuerst Benzaldehyd ab (W., R.).

1.5 - Bis - [4.4' - bis - dimethylamino - diphenylmethylen] - thiocarbohydrazid $C_{35}H_{42}N_8S = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot N:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-hydrazon beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Benzol (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 121). — Citronengelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 233°. Löslich in verd. Mineralsäuren.

4.4' - Bis - dimethylamino - benzophenon - azin $C_{34}H_{40}N_6 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:N\cdot N:C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-hydrazon durch Erhitzen auf 280° unter 14 mm Druck (STAUDINGER, KUPFER, *B.* **44**, 2211) oder durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Jod in Xylol (WIELAND, ROSEEU, *A.* **381**, 233; vgl. ST., KU.). Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit ca. $^1/_2$ Mol Hydrazinhydrat und absol. Alkohol auf 170° (CURTIUS, KOF, *J. pr.* [2] **86**, 126). — Braunrote Prismen (aus Xylol). F: 253° (W., R.; ST., KU.; C., K.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Methanol und Aceton, unlöslich in Ligroin (C., K.). Löslich in Eisessig und verd. Säuren mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (W., R.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Hydrazin auf 200° 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (ST., KU.).

4.4' - Bis - diäthylamino - benzophenon, Tetraäthyl - 4.4' - diamino - benzophenon $C_{21}H_{28}ON_2 = [(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4]_2CO$ *(S. 98)*. *B.* Bei der Einw. von Phosgen auf Diäthylanilin (MICHLER, GRADMANN, *B.* **9**, 1914) erhielten VOTOČEK, KÖHLER (*B.* **46**, 1761) nur geringe Mengen 4.4'-Bis-diäthylamino-benzophenon. — Über Kondensation mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Phosphoroxychlorid vgl. KARRER, *B.* **50**, 1498 Anm.

4.4'-Bis-benzalamino-benzophenon $C_{27}H_{20}ON_2 = (C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 4.4'-Diamino-benzophenon mit 1 Tl. Benzaldehyd auf dem Wasserbad (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 222). — Nadeln (aus Benzol). F: 194°.

4.4'-Bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CO$ *(S. 99)*. *B.* Durch Umsetzung von Acetanilid mit Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 221). Durch Eindampfen einer Lösung von 4.4'-Diamino-benzophenon in Eisessig auf dem Wasserbad (F., K.). — F: 237°.

3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-benzophenon $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 2-Chlor-acetanilid mit Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff, Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser und nachfolgende Verseifung mit Schwefelsäure (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* **1**, 222). Durch Erhitzen von 3.3'-Dichlor-4.4'-diamino-diphenylmethan mit Natriumsulfid und Schwefel und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (BASF, D.R.P. 289108; *C.* **1916** I, 196; *Frdl.* **12**, 207). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol) (F., K.). Nadeln (aus Dichlorbenzol); F: 256°; schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform und Alkohol (BASF). Sehr wenig löslich in kalter verdünnter Salzsäure (BASF).

$[H_2N\cdot C_6H_3(Cl)-]_2CO$

3.3'- Dinitro - 4.4'- diamino - benzophenon $C_{13}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel [1]). *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon bei 150° (MONTAGNE, *B.* **48**, 1033) oder in Gegenwart von Natriumacetat bei 122—127° (MARON, FOX, *B.* **47**, 2781), auf 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon bei 150° (Mo., *B.* **48**, 1033) und auf 4.4'-Dijod-3.3'-dinitro-benzophenon bei 150° (Mo., *B.* **51**, 1488). — Krystallisiert aus absol. Alkohol meist in roten Nadeln, denen einzelne gelbe Nadeln beigemengt sind; bisweilen entstehen die gelben Nadeln als Hauptprodukt; beim Erhitzen geht die rote Form in die gelbe über (Mo., *B.* **48**, 1033). Rote Nadeln (aus Pyridin) (MA., F.). F: 293,5° (korr.) (Mo.), 293° (F. MAYER, Priv.-Mitt.), 292° (BASF, D.R.P. 291516; *C.* **1916** I, 914; *Frdl.* **12**, 309), 287—289° (MA., F.). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Pyridin (MA., F.). — Verwendung zur Herstellung von Körperfarben: BASF.

$[H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)-]_2CO$

3.3'-Dinitro-4.4'-dianilino-benzophenon $C_{25}H_{18}O_5N_4 = [C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$ *(vgl. S. 100)*. *B.* Durch Erhitzen von 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon oder 4.4'-Di-

[1]) Die Beziehungen zu der im *Hptw.* *(S. 100)* aufgeführten Verbindung von CONSONNO (*G.* **34** I, 379) sind nicht aufgeklärt (vgl. MONTAGNE, *B.* **48**, 1027). Die Übereinstimmung der von den einzelnen Autoren angegebenen Schmelzpunkte legt jedoch die Vermutung nahe, daß die Angaben von CONSONNO irrtümlich waren. BEILSTEIN-Redaktion.

brom-3.3'-dinitro-benzophenon mit Anilin und Alkohol auf 150° im Einschlußrohr (MONTAGNE, *B.* **48**, 1034). — Gelbbraune Krystalle (aus Toluol). F: 226,5° (korr.) unter Rotfärbung. Über die Existenz einer roten Modifikation vgl. M., *B.* **48**, 1034 Anm. 2.

3.3'-Dinitro-4.4'-bis-acetamino-benzophenon $C_{17}H_{14}O_7N_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-benzophenon mit 10 Tln. Acetanhydrid und 1 Tl. Eisessig (MARON, FOX, *B.* **47**, 2782). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 219—221°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon, Tetramethyl-4.4'-diamino-thiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S$ = $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CS$ *(S. 100)*. *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid (BASF, D.R.P. 287994; *C.* **1915** II, 1161; *Frdl.* **12**, 207). — F: 202—204° (BASF). — Liefert mit Phosgen in Benzol die chinoide Form des Tetramethyldiamino-benzophenonchlorids(?) (S. 74) (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 735). Zur Einw. von Benzylchlorid (BAITHER, *B.* **20**, 3291) vgl. STR., BO., *B.* **43**, 732. Zur Einw. von Thiophosgen (BAI., *B.* **20**, 1738, 1739) vgl. STR., BO., *B.* **43**, 732, 735 Anm. Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit Phenylisocyanat auf 170° erhält man N-Phenyl-auramin (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1044). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_{17}H_{20}N_2S + C_6H_3O_6N_3$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 792).

Tetraaminoderivat des Benzophenons.

3.4.3'.4'-Tetraamino-benzophenon $C_{13}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Die Beziehungen zu der im *Hptw.* *(S. 102)* unter dieser Formel beschriebenen Verbindung von CONSONNO (*G.* **34** I, 380) sind nicht aufgeklärt (vgl. MONTAGNE, *B.* **48**, 1029). — *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-benzophenon mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (M., *B.* **48**, 1034). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Enthält anscheinend bisweilen Krystallwasser. F: 217° (korr.).

$[(H_2N)(H_2N) \cdot C_6H_3]_2CO$

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$.

1. *Aminoderivate des Desoxybenzoins* $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

ms-Amino-desoxybenzoin, Desylamin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$ *(S. 103)*. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. F: 233—234° (Zers.) (MC KENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1334).

ms-Dimethylamino-desoxybenzoin, Dimethyldesylamin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Desoxybenzoin mit Natriumäthylat und N-Chlor-dimethylamin in alkoh. Lösung, zuletzt auf dem Wasserbad (RABE, *B.* **45**, 2168). — Grünlichgelbes, dickflüssiges Öl von charakteristischem Geruch. Kp_{15}: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich an der Luft, wobei Geruch nach Benzaldehyd auftritt. — $C_{16}H_{17}ON + HCl$. Krystalle. F: ca. 206—210° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 199°. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 148°. — Pikrolonat $C_{16}H_{17}ON + C_{10}H_8O_5N_4$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 174°; zersetzt sich bei 180°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser.

Trimethyl-desyl-ammoniumhydroxyd $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle. F: 153° (RABE, *B.* **45**, 2168).

ms-Anilino-desoxybenzoin, Phenyldesylamin, Desylanilin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 103)*. *B.* Aus Benzoin und Anilin bei Gegenwart von wenig Zinkchlorid bei 160° (REDDELIEN, *A.* **388**, 185) oder bei Gegenwart von wenig Jod bei 150° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 43). — F: 99° (K.), 98—99° (R.), 98° (EVEREST, MC COMBIE, *Soc.* **99**, 1762). — Gibt mit Thionylchlorid und Pyridin in Toluol das S-Oxyd des 3.4.5-Triphenyl-oxthiazols-(1.2.3) (Syst. No. 4406) (MC COMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997). Liefert mit Phosgen in Toluol 3.4.5-Triphenyl-oxazolon (Syst. No. 4283) (MC C., P., *Soc.* **101**, 1995). Liefert beim Erwärmen mit Phenylisocyanat N.N'-Diphenyl-N-desyl-harnstoff (S. 398); reagiert analog mit Phenylsenföl (BRAZIER, MC C., *Soc.* **101**, 2354, 2357). — Hydrochlorid. F: 200—202° (E., MC C., *Soc.* **99**, 1762).

S. 103, Z. 30 v. o. hinter „VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 2" *füge ein* „; *vgl.* JAPP, MURRAY, *B.* **26**, *2639; Soc.* **65**, *890*".

ms-[2-Chlor-anilino]-desoxybenzoin $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$[1]. *B.* Aus Benzoin und 2-Chlor-anilin in Gegenwart von wenig Jod bei 140° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 890.

ms-[3-Chlor-anilino]-desoxybenzoin $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$[1]. *B.* Aus Benzoin und 3-Chlor-anilin bei 8-stdg. Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr (BAILEY, McCOMBIE, *Soc.* **101**, 2276) oder bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen auf 140° in Gegenwart von etwas Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). — Farblose oder schwach gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 130° (B., McC.), 127° (K.).

ms-[4-Chlor-anilino]-desoxybenzoin $C_{20}H_{16}ONCl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$[1]. *B.* Aus Benzoin und 4-Chlor-anilin in Gegenwart von wenig Jod bei 140° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 45). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

ms-o-Toluidino-desoxybenzoin, o-Tolyl-desylamin, Desyl-o-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

a) Präparat von Knoevenagel[1]) (identisch mit der im *Hptw., S. 103,* beschriebenen Verbindung von BANDROWSKI). *B.* Aus Benzoin und o-Toluidin in Gegenwart von wenig Jod bei 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

b) Präparat von McCombie, Parkes. *B.* Aus Benzoin und o-Toluidin bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 130—140° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1995). — Krystalle (aus Methanol). F: 80°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — Gibt mit Chlorameisensäureester o-Tolyl-desyl-carbamidsäureäthylester. — $C_{21}H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 170°.

ms-m-Toluidino-desoxybenzoin, m-Tolyl-desylamin, Desyl-m-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$[1]). *B.* Aus Benzoin und m-Toluidin bei 12-stdg. Erhitzen auf 150° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1996) oder bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen auf 130° in Gegenwart von etwas Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129° (K.), 123° (McC., P.). — $C_{21}H_{19}ON + HCl$. Krystalle (aus Eisessig). F: 208° (McC., P.).

ms-p-Toluidino-desoxybenzoin, p-Tolyl-desylamin, Desyl-p-toluidin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 103)* [1]). *B.* Aus Benzoin und p-Toluidin in Gegenwart von wenig Jod bei 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 44). — F: 145°; schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Aceton (K.). — Hydrochlorid. F: 198° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1996 Anm. 2).

ms-α-Naphthylamino-desoxybenzoin, α-Naphthyl-desylamin $C_{24}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$[1]). *B.* Aus Benzoin und α-Naphthylamin in Gegenwart von wenig Jod bei 130° (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 45). — Hellgelbe Würfel (aus Alkohol). F: 101°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Äther und Chloroform.

ms-β-Naphthylamino-desoxybenzoin, β-Naphthyl-desylamin $C_{24}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ *(S. 104)*[1]). *B.* Aus Benzoin und β-Naphthylam inbei $3^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 150° (BRAZIER, McCOMBIE, *Soc.* **101**, 2358) oder bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen auf 130° in Gegenwart von wenig Jod (KNOEVENAGEL, *J. pr.* [2] **89**, 45). — Krystalle (aus Amylalkohol), gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (B., McC.), 131° (K.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 200° (Zers.) (B., McC.).

ms-Formylanilino-desoxybenzoin, N-Desyl-formanilid $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CHO$. *B.* Aus Desylanilin beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (EVEREST, McCOMBIE, *Soc.* **99**, 1750). — Krystalle (aus Methanol). F: 105°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 210—220° 1.4.5-Triphenyl-imidazol und geringe Mengen Tetraphenylpyrazin. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Kalilauge gelb.

ms-Acetylanilino-desoxybenzoin, N-Desyl-acetanilid $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 104)*. *B.* Aus Desylanilin bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid und Acetylchlorid (EVEREST, McCOMBIE, *Soc.* **99**, 1749). — Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. — Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 200—230° 2-Methyl-1.4.5-triphenyl-imidazol und geringe Mengen Tetraphenylpyrazin. — Die alkoh. Lösung wird bei Zusatz von Kalilauge gelb.

ms-Benzamino-desoxybenzoin, Benzoyldesylamin $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desylamin nach SCHOTTEN-BAUMANN (McKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139—140°. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.4.5-Triphenyl-oxazol.

ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin, N-Desyl-benzanilid $C_{27}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desylanilin nach SCHOTTEN-BAUMANN (EVEREST, McCOMBIE, *Soc.* **99**, 1748). — Blättchen oder Tafeln (aus Methanol). F: 149°. — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 210—220° 1.2.4.5-Tetraphenylimidazol und geringe Mengen Tetraphenylpyrazin (E., McC., *Soc.* **99**, 1748). Gibt beim

[1]) Zur Konstitution vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 890.

Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Kaliumcyanid α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben (S. 86) (E., McC., *Soc.* **99**, 1758). — Gibt in alkoh. Lösung bei Zusatz von Alkali eine gelbe Färbung (E., McC., *Soc.* **99**, 1748).

ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin $C_{27}H_{20}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-[3-Chlor-anilino]-desoxybenzoin nach SCHOTTEN-BAUMANN (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2276). — Prismen (aus Alkohol). F: 122°. — Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 230° 1-[3-Chlor-phenyl]-2.4.5-triphenyl-imidazol. Liefert mit 3-Chlor-anilin in Gegenwart von Kaliumcyanid bei 150° α.α'-Bis-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben (S. 86).

ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil bezw. α-Anilino-α'-benzoylanilino-stilben $C_{33}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5):C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben (S. 86) bei der Einw. von Säuren oder beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1758). — Existiert in 2 Modifikationen. Aus alkoh. Lösung erhält man beim Abkühlen gelbe, beim Verdunsten farblose Krystalle; die gelben Krystalle schmelzen bei 212°, die farblosen werden bei 160—180° gelb und schmelzen dann ebenfalls bei 212°. Absorptionsspektrum der beiden Formen in Alkohol: E., McC., *Soc.* **99**, 1763. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—140° unter Bildung von α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben, Benzildianil und Benzanilid. Bei Einw. von Luft auf Lösungen in organischen Lösungsmitteln entstehen Benzanilid und Dibenzoylanilin. Verbindungen, die bei der Einw. von Phenolen entstehen, s. u. — $3C_{33}H_{26}ON_2 + 4HCl$. Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt oberhalb 350° unter Zersetzung. — $3C_{33}H_{26}ON_2 + 4HCl + 2PtCl_4$. — Acetat $C_{33}H_{26}ON_2 + 2C_2H_4O_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 335°.

Verbindung $C_{51}H_{42}O_3N_2$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil mit Phenol (EVEREST, MCCOMBIE, *Soc.* **99**, 1760). — Krystalle (aus Alkohol). F: 226°.

Verbindung $C_{45}H_{34}O_6N_4$ vom Schmelzpunkt 183°. *B.* Beim Zusammenschmelzen von ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil mit 2-Nitro-phenol (E., McC., *Soc.* **99**, 1760). — Orangegelbe Tafeln (aus verd. Methanol). F: 183°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Umkrystallisieren aus Chloroform und Petroläther in hochschmelzende rote Produkte über, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Ausgangsmaterial zurückliefern.

Verbindung $C_{45}H_{34}O_6N_4$ vom Schmelzpunkt 210—212°. *B.* Beim Zusammenschmelzen von ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil mit 4-Nitro-phenol (E., McC., *Soc.* **99**, 1760). — Citronengelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 210—212°.

Verbindung $C_{39}H_{27}O_7N_5$. *B.* Aus ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil und Pikrinsäure in heißem Alkohol oder Eisessig (E., McC., *Soc.* **99**, 1759). — Nadeln (aus Alkohol). F: 274,5°. — Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge und etwas Alkohol wird ms-Benzoylanilino-desoxybenzoin-anil zurückgebildet.

ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin-[3-chlor-anil] bezw. α-[3-Chlor-anilino]-α'-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben $C_{33}H_{24}ON_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4Cl) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_4Cl):C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von α.α'-Bis-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben (S. 86) mit alkoh. Kalilauge (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2274). — Gelb. F: 200°. Löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Läßt sich nicht umkrystallisieren. — Gibt bei 2-stdg. Erhitzen auf 150° α.α'-Bis-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben und Benzoesäure-[3-chlor-anilid]. Bei Einw. von Luft auf Lösungen in Aceton, Chloroform oder Amylalkohol entstehen Benzoesäure-[3-chlor-anilid] und N.N-Dibenzoyl-3-chlor-anilin; in amylalkoholischer Lösung tritt außerdem α.α'-Bis-[N-benzoyl-3-chlor-anilino]-stilben auf. Eine bei der Einw. von Pikrinsäure entstehende Verbindung s. u. — $C_{33}H_{24}ON_2Cl_2 + HCl$. Würfel (aus Eisessig). Schmilzt nicht beim Erhitzen. — $2C_{33}H_{24}ON_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schwach rötlich.

Verbindung $C_{39}H_{25}O_7N_5Cl_2$. *B.* Aus ms-[N-Benzoyl-3-chlor-anilino]-desoxybenzoin-[3-chlor-anil] und Pikrinsäure in Eisessig (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2275). — Tiefgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 246°.

ms-[Benzoyl-m-toluidino]-desoxybenzoin-m-tolylimid bezw. α-m-Toluidino-α'-[benzoyl-m-toluidino]-stilben $C_{35}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3):C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Bis-[benzoyl-m-toluidino]-stilben (S. 87) durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder alkoh. Salzsäure (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2277). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 159°. — $C_{35}H_{30}ON_2 + HCl$. Würfel (aus Alkohol).

Verbindung $C_{41}H_{31}O_7N_5$. *B.* Durch Einw. von Pikrinsäure auf ms-[Benzoyl-m-toluidino]-desoxybenzoin-m-tolylimid oder auf α.α'-Bis-[benzoyl-m-toluidino]-stilben (S. 87) in siedendem Alkohol (BAILEY, MCCOMBIE, *Soc.* **101**, 2278). — Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218°.

N-Desyl-phthalamidsäure $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 104)*. *B.* Zur Bildung aus N-Desyl-phthalimid (NEUMANN, *B.* **23**, 995) vgl. McKENZIE, BARROW, *Soc.* **103**, 1334.

ms-Carbäthoxyanilino-desoxybenzoin, Phenyl-desyl-carbamidsäureäthylester $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Schütteln von Desylanilin mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumdicarbonat-Lösung (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1994). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 102°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge 3.4.5-Triphenyl-oxazolon-(2).

N.N'-Diphenyl-N-desyl-harnstoff $C_{27}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Desylanilin und Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (BRAZIER, McCOMBIE, *Soc.* **101**, 2354). — Nadeln mit $1CH_4O$ (aus Methanol); F: 116—117°. Nadeln mit $1C_6H_6$ (aus Benzol); F: 124—125°. Sehr leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 1.3.4.5-Tetraphenyl-imidazolon-(2).

ms-[Carbäthoxy-o-toluidino]-desoxybenzoin, o-Tolyl-desyl-carbamidsäureäthylester $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Phenyl-desyl-carbamidsäureäthylester. — Tafeln (aus Alkohol). F: 96° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1996).

ms-[Carbäthoxy-m-toluidino]-desoxybenzoin, m-Tolyl-desyl-carbamidsäureäthylester $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog Phenyl-desyl-carbamidsäureäthylester. — Prismen (aus Alkohol). F: 108° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997).

ms-[Carbäthoxy-p-toluidino]-desoxybenzoin, p-Tolyl-desyl-carbamidsäureäthylester $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* analog Phenyl-desyl-carbamidsäureäthylester. — Prismen (aus Alkohol). F: 133° (McCOMBIE, PARKES, *Soc.* **101**, 1997).

4.4'-Diamino-desoxybenzoin $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 105)*. Reagiert in salzsaurer Lösung mit 3 Mol Natriumnitrit unter Bildung von (nicht näher beschriebenem) ms-Oximino-desoxybenzoin-bis-diazoniumchlorid-(4.4') (REINHARDT, *B.* **46**, 3600).

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-benzophenons* $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

4'-Chlor-4-dimethylamino-2-methyl-benzophenon $C_{16}H_{16}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von [4-Chlor-benzoesäure]-anilid mit Dimethyl-m-toluidin und Phosphoroxychlorid und Eintragen des Reaktionsproduktes in warme verdünnte Salzsäure (Höchster Farbw., D.R.P. 290065; *C.* **1916** I, 351; *Frdl.* **12**, 211). — F: 86°. — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit 1-Äthyl-2-phenyl-indol, Erhitzen mit aromatischen Aminen und Sulfurieren: H. F.

$Cl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$

4'-Amino-4-dimethylamino-2-methyl-benzophenon $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von [4-Nitro-benzoesäure]-anilid und Dimethyl-m-toluidin mit Phosphoroxychlorid, Eintragen des Reaktionsproduktes in warme verdünnte Salzsäure und nachfolgende Reduktion (Höchster Farbw., D.R.P. 295495; *C.* **1917** I, 150; *Frdl.* **13**, 339). — F: 151°. — Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit 1-Benzyl-2-methyl-indol, Erhitzen mit p-Anisidin und Sulfurieren: H. F.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$

3. *Aminoderivate des 3-Methyl-benzophenons* $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

6.4'-Bis-methylamino-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-benzophenon (s. u.) beim Kochen mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **49**, 2607). — Gelbgrünes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 133°. — Gibt ein bei 202° schmelzendes Benzoylderivat. — $C_{16}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelb. Zersetzt sich von 290° an. Unlöslich in Wasser.

$CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$

6.4'-Bis-dimethylamino-3-methyl-benzophenon $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 6.4'-Bis-methylamino-3-methyl-benzophenon mit Methyljodid (v. BRAUN, *B.* **49**, 2607). — Blättchen (aus Alkohol + Ligroin). F: 143—144°.

6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-benzophenon $C_{18}H_{16}ON_4 = NC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CN$. *B.* Durch Oxydation von 6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-

diphenylmethan (S. 78) mit Chromsäure in Eisessig (v. BRAUN, B. 49, 2606). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 237°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

6.4'-Bis-methylcyanamino-3-methyl-benzophenon-oxim $C_{18}H_{17}ON_5 = NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CN$. Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 177° (v. BRAUN, B. 49, 2606).

6.4'-Bis-methylnitrosamino-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_3N_4 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot NO$. *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf 6.4'-Bis-methylamino-3-methyl-benzophenon (v. BRAUN, B. 49, 2607). — Schwach gelblichgrüne Krystalle. F: 221°.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$.

1. ***Aminoderivate des β-Phenyl-propiophenons*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

β-Anilino-β-phenyl-propiophenon, ω-[α-Anilino-benzyl]-acetophenon, α-Anilino-α-phenyl-β-benzoyl-äthan $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 108).* Liefert mit Malonester in Gegenwart von Piperidin in Alkohol β-Phenyl-γ-benzoyl-propan-α.α-dicarbonsäure-diäthylester (Ergw. Bd. X, S. 424) (CH. MAYER, Bl. [4] 19, 429). Bei der Einw. auf Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Alkohol erhält man 2.4-Diphenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Ergw. Bd. X, S. 378) (M.).

Bis-[α-phenacyl-benzyl]-amin $C_{30}H_{27}O_2N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$ *(S. 108).* — Das Hydrochlorid zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 178° (FROMM, HUBERT, A. 394, 309).

4-Chlor-β-p-toluidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenon-p-tolylimid, γ-p-Toluidino-α-p-tolylimino-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-propan $C_{29}H_{26}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus der gelben Form des 4.4'-Dichlor-chalkon-p-tolylimids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 417) und p-Toluidin in siedendem Benzol (STRAUS, A. 393, 336). — Blättchen (aus Methanol). F: 124,5—125,5°.

4-Chlor-β-p-toluidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenon-[4-methoxy-anil] oder **4-Chlor-β-p-anisidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenon-p-tolylimid** $C_{29}H_{26}ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ oder $C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus der gelben Form des 4.4'-Dichlor-chalkon-p-tolylimids (Ergw. Bd. XI/XII, S. 417) und p-Anisidin oder aus 4.4'-Dichlor-chalkon-[4-methoxy-anil] (S. 156) und p-Toluidin in siedendem Benzol (STRAUS, A. 393, 337). — Blättchen (aus Methanol). F: 128°.

4-Chlor-β-p-anisidino-β-[4-chlor-phenyl]-propiophenon-[4-methoxy-anil], γ-p-Anisidino-α-[4-methoxy-phenylimino]-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-propan $C_{29}H_{26}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-chalkon-[4-methoxy-anil] (S. 156) und p-Anisidin in siedendem Benzol (STRAUS, A. 393, 335). Neben 4.4'-Dichlor-chalkon-[4-methoxy-anil] bei der Einw. von p-Anisidin auf α.γ-Dichlor-α.γ-bis-[4-chlor-phenyl]-α-propylen (Ergw. Bd. V, S. 310) in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (ST.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122,5°. — Liefert mit Chlorwasserstoff-Gas in Benzol ein sehr zersetzliches gelbes Hydrochlorid. Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Eisessig unter Bildung von 4-Chlor-benzaldehyd gespalten.

2. ***Aminoderivat des 2.4-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

3'-Nitro-4'-dimethylamino-2.4-dimethyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 4-Chlor-3-nitro-benzoesäurechlorid mit m-Xylol und Aluminiumchlorid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Dimethylamin-Lösung und Natriumacetat auf 100° im Rohr (MARON, FOX, B. 47, 2780). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 103—104°.

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_3$$

3. ***Aminoderivate des 2.2'-Dimethyl-benzophenons*** $C_{15}H_{14}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CO$.

4.4'-Bis-methylamino-2.2'-dimethyl-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-benzophenon (S. 400) mit konz. Salzsäure (v. BRAUN, B. 49, 2608). — Fast farblos. F: 62—63°.

$$[CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$$

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$ *(S. 110).* *B.* In geringer Menge durch Umsetzung von Dimethyl-m-toluidin mit Aluminiumchlorid und Tetrachlorkohlenstoff und Behandlung des Reaktionsproduktes

mit Eiswasser (FIERZ, KOECHLIN, *Helv.* 1, 224). — Blättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 196°.

4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{18}ON_4$ = $[NC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Bis-methylcyanamino-2.2'-dimethyl-diphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig (v. BRAUN, *B.* 49, 2608). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

4.4'-Bis-methylnitrosamino-2.2'-dimethyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_3N_4$ = $[ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-2.2'-dimethyl-benzophenon und salpetriger Säure (v. BRAUN, *B.* 49, 2608). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 102°.

4. *Aminoderivate des 3.3'-Dimethyl-benzophenons* $C_{15}H_{14}O = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CO$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 110*). *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan durch Erhitzen mit Natriumsulfid und Schwefel und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (BASF, D. R. P. 289108; *C.* 1916 I, 196; *Frdl.* 12, 207). — Prismen (aus Alkohol). F: 207—210°. Schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, leichter in siedendem Alkohol oder Essigester.

$$\left[H_2N\cdot\langle\rangle^{CH_3}\right]_2CO$$

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{17}H_{20}ON_2$ = $[CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$ (*S. 110*). Vgl. dazu RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] 85, 501.

4-Methylamino-4'-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{18}H_{22}ON_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz des 4-Methylamino-4'-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imids (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] 85, 502). — Hellgelbes krystallines Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin. — $C_{18}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Schwach rötliche Blättchen (aus Alkohol). F: 216°. — Pikrat $C_{18}H_{22}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 171°.

4-Methylamino-4'-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid $C_{18}H_{23}N_3$ = $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:NH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus Auramin G (*Hptw., S. 110*) und Dimethylsulfat in Gegenwart von Magnesiumoxyd in absol. Alkohol (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] 85, 501). — Methylschwefelsaures Salz $C_{18}H_{23}N_3 + CH_3\cdot O\cdot SO_3H$. Rotbraune bis gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 243—244°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Methylamino-4'-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb.

4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{24}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon und Dimethylsulfat in Gegenwart von Magnesiumoxyd in siedendem Benzol (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] 85, 503). — Gelbliche Krystalle. F: 85,5°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 204—206° (Zers.). Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt. — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + xC_2H_5\cdot OH$. Rotgelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Enthält nach längerem Erwärmen auf 90° noch 1 Mol Alkohol; zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 120°. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen von 240° an. — Pikrat $C_{19}H_{24}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. — Oxalat $C_{19}H_{24}ON_2 + C_2H_2O_4$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172° (Zers.).

4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid $C_{19}H_{25}N_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2C:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon mit Ammoniumchlorid und Zinkchlorid auf 150—160° (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] 85, 507). — $C_{19}H_{25}N_3 + HCl$. Dunkelgelbe Flocken (aus Wasser). Verkohlt bei ca. 250°, ohne zu schmelzen. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb.

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon $C_{17}H_{20}N_2S$ = $[CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)]_2CS$ (*S. 111*). *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan durch Erhitzen mit Schwefel und Natriumsulfid (BASF, D. R. P. 287994; *C.* 1915 II, 1161; *Frdl.* 12, 207). — Rotes Krystallpulver. F: 189°.

4. **Aminoderivat des α-Methyl-β-phenyl-propiophenons** $C_{16}H_{16}O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

β-Anilino-α-methyl-β-phenyl-propiophenon $C_{22}H_{21}ON$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalanilin und Propiophenon bei sehr langem Aufbewahren in alkoh. Lösung (CH. MAYER, *Bl.* [4] 19, 427). — Körnige Aggregate (aus Alkohol). F: 145°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Benzol.

i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Aminoderivate des Fluorenons $C_{13}H_8O = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CO$.

2-[2-Chlor-benzalamino]-fluorenon $C_{20}H_{12}ONCl = \frac{C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot C_6H_3}{C_6H_4}>CO$. *B.* Aus 2-Amino-fluorenon *(Hptw., S. 113)* und 2-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad (F. Mayer, Levis, *B.* **52**, 1649). — Krystalle (aus Benzol). F: 153—155°.

2.7-Diamino-fluorenon $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 113)*. *B.* {Bei der Reduktion von 2.7-Dinitro-fluorenon .... (Schultz, *A.* **203**, 105)}; J. Schmidt, Retzlaff, Haid, *A.* **390**, 225). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 290°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 230° (Zers.), das p-Nitro-phenylhydrazon bei 280°. — $C_{13}H_{10}ON_2 + 2HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 360°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{10}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Bronzefarbene Krystalle (aus Wasser). F: 230° (Zers.).

$H_2N \cdot C_6H_3 <^{CO}_{} > C_6H_3 \cdot NH_2$

Oxim $C_{13}H_{11}ON_3 = (H_2N)_2C_{13}H_6:N \cdot OH$ *(S. 113)*. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 255° (Sch., R., H., *A.* **390**, 227). — $C_{13}H_{11}ON_3 + 2HCl$. Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 250° unter Schwarzfärbung.

2.7-Bis-diacetylamino-fluorenon $C_{21}H_{18}O_5N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N]_2C_{13}H_6O$. *B.* Beim Erwärmen von 2.7-Diamino-fluorenon mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (Sch., R., H., *A.* **390**, 228). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222°.

2. Aminoderivate des Anthrons $C_{14}H_{10}O$.

2-Dimethylamino-anthron-(9) bezw. **2-Dimethylamino-anthranol-(9)** $C_{16}H_{15}ON$, Formel I bezw. Formel II *(S. 114)*. *B.* {Aus 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) .... (Limpricht, Seyler, *A.* **307**, 313)}; Weitz, *A.* **418**, 29). — F: 119°. Läßt sich

I. (Anthron-Gerüst mit CO, CH_2 und $\cdot N(CH_3)_2$) II. (Anthranol-Gerüst mit OH und $\cdot N(CH_3)_2$)

aus den Lösungen in Äther oder Benzol nicht mit Natronlauge ausschütteln. — Liefert mit Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin in Pyridin 2-Dimethylamino-10-benzal-anthron-(9).

2(oder 3)-Amino-anthron-(9) bezw. **2(oder 3)-Amino-anthranol-(9)** $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_3 \cdot NH_2$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3 \cdot NH_2$ *(S. 114)*. Läßt sich durch Umsetzung mit Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) oder Anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) in Küpenfarbstoffe überführen (Höchster Farbw., D. R. P. 255340; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 715).

10-Anilino-anthron-(9) bezw. **10-Anilino-anthranol-(9)** $C_{20}H_{15}ON$, Formel I bezw. Formel II.

I. (CO, CH, $NH \cdot C_6H_5$) II. (OH, $NH \cdot C_6H_5$) III. (CO, CH, $NH \cdot C_{10}H_7$) IV. (OH, $NH \cdot C_{10}H_7$)

a) Oxo-Form, 10-Anilino-anthron-(9) (Formel I). *B.* Aus 10-Brom-anthron-(9) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 258) und Anilin in Benzol auf dem Wasserbad (K. H. Meyer, Sander, *A.* **396**, 145). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Benzin). Sintert bei 146° unter Rotfärbung, schmilzt bei 154—156° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin. — Geht in alkoh. Lösung im Lauf einiger Tage zu ca. 80% in 10-Anilino-anthranol-(9) über. In Eisessig-Lösung liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite des 10-Anilino-anthrons-(9). In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff verläuft die Isomerisierung langsamer als in Alkohol und Eisessig. Läßt sich durch Auflösen in alkoh. Kalilauge und Ausfällen mit Essigsäure vollständig in 10-Anilino-anthranol-(9) umwandeln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge Anthrachinon-monoanil. Gibt beim Kochen mit Säuren in verd. Alkohol

Anthrahydrochinon und Anilin. Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung 10-Anilino-9-benzoyloxy-anthracen (s. Nachträge zu Ergw. Bd. XI/XII am Schluß dieses Bandes).

b) Oxy-Form, 10-Anilino-anthranol-(9) (Formel II). *B.* Aus 10-Anilino-anthron-(9) durch Auflösen in alkoh. Kalilauge und Ausfällen mit Essigsäure (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 146). — Dunkelbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. — Geht in Lösung teilweise in 10-Anilino-anthron-(9) über; über das Gleichgewicht dieser Umlagerung vgl. den vorangehenden Abschnitt. Oxydiert sich in Lösung an der Luft unter Rotfärbung und Verschwinden der Fluorescenz zu Anthrachinon-monoanil. Weitere Umsetzungen s. im vorangehenden Abschnitt.

10-β-Naphthylamino-anthron-(9) bezw. **10-β-Naphthylamino-anthranol-(9)** $C_{24}H_{17}ON$, Formel III bezw. Formel IV.

a) Oxo-Form, 10-β-Naphthylamino-anthron-(9) (Formel III). *B.* Aus 10-Brom-anthron-(9) und β-Naphthylamin in Benzol (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 149). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 179—180°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Lösen in alkoh. Kalilauge und Fällen mit Essigsäure 10-β-Naphthylamino-anthranol-(9).

b) Oxy-Form, 10-β-Naphthylamino-anthranol-(9) (Formel IV). *B.* Aus 10-β-Naphthylamino-anthron-(9) durch Lösen in alkoh. Kalilauge und Fällen mit Essigsäure (K. H. MEYER, SANDER, *A.* **396**, 149). Durch Reduktion von Anthrachinon-β-naphthylimid mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung (M., S.). — Blauschwarze Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 187—188°. Die Lösungen sind tief orangefarben und fluorescieren gelbgrün. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Anthrachinon-β-naphthylimid.

3. Aminoderivate des Benzalacetophenons $C_{15}H_{12}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

ω-[2-Methylamino-benzal]-acetophenon-anil, 2-Methylamino-chalkon-anil $C_{22}H_{20}N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Phenyl-chinolin-chlormethylat durch Einw. von Anilin und Kalilauge in wäßr. Lösung (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, *B.* **44**, 2675). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 140°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Benzol und Alkohol. — Wird durch verd. Salzsäure wieder in Anilin und 2-Phenyl-chinolin-chlormethylat zurückverwandelt.

ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon, 3-Amino-chalkon $C_{15}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 115)*. *B.* Durch Reduktion von ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3812). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 158°. Die Lösung in Äther fluoresciert schwach grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

ω-[3-Acetamino-benzal]-acetophenon, 3-Acetamino-chalkon $C_{17}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(vgl. S. 115)*. Höherschmelzende Form. *B.* Aus ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon und Essigsäureanhydrid (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3812). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Tetrachlorkohlenstoff). F: 119—120° unter schwacher Gelbfärbung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

ω-[3-Benzamino-benzal]-acetophenon, 3-Benzamino-chalkon $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3813). — Fast farblose Krystalle (aus Benzol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

ω-[3-Benzolsulfamino-benzal]-acetophenon, 3-Benzolsulfamino-chalkon $C_{21}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[3-Amino-benzal]-acetophenon und Benzolsulfochlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3813). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, löslich in sehr verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

ω-[4-Amino-benzal]-acetophenon, 4-Amino-chalkon $C_{15}H_{13}ON = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 115)*. *B.* Durch Reduktion von ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3811). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. Die Lösungen in Alkoholen und in Essigester fluorescieren schwach, die Lösungen in Pyridin, Benzylcyanid, Aceton und Chloroform stärker grün bis blau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon, 4-Dimethylamino-chalkon $C_{17}H_{17}ON = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 115)*. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Acetophenon in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol (MCLEAN,

WIDDOWS, Soc. 105, 2173). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114° (McL., W.). Löst sich in nicht zu großen Mengen verd. Säuren mit orangeroter Farbe, in überschüssigen Säuren farblos, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (KAUFFMANN, BURCKHARDT, B. 46, 3811). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren grüngelb bis grünblau (K., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 130—140° 3.3.6-Triphenyl-4-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) (Syst. No. 2643) und α.α.β-Triphenyl-δ-[4-dimethylamino-phenyl]-α.γ-butadien (Ergw. Bd. XI/XII, S. 562) (STAUDINGER, ENDLE, A. 401, 287); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., KON, A. 384, 123.

ω-[4-Acetamino-benzal]-acetophenon, 4-Acetamino-chalkon $C_{17}H_{15}O_2N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 116)*. Gelbliche Krystalle. F: 178° (KAUFFMANN, BURCKHARDT, B. 46, 3811). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther; die Lösungen fluorescieren kaum. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz.

ω-[4-Benzamino-benzal]-acetophenon, 4-Benzamino-chalkon $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[4-Amino-benzal]-acetophenon und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, B. 46, 3811). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 181°. Löslich in Pyridin, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz.

ω-[4-Benzolsulfamino-benzal]-acetophenon, 4-Benzolsulfamino-chalkon $C_{21}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-[4-Amino-benzal]-acetophenon und Benzolsulfochlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, B. 46, 3812). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben und fluoresciert schwach grün. Löst sich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe; beim Kochen der Lösung erfolgt Zersetzung.

4-Dimethylamino-ω-benzal-acetophenon, 4′-Dimethylamino-chalkon $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 116)*. *B.* Aus 4-Dimethylamino-acetophenon und Benzaldehyd in methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, KON, A. 384, 124). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 166°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., K.

ω-[α-Diäthylamino-benzal]-acetophenon, β-Diäthylamino-chalkon $C_{19}H_{21}ON = (C_2H_5)_2N\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-benzoyl-acetylen und Diäthylamin in Petroläther (ANDRÉ, C. r. 152, 526; A. ch. [8] 29, 576). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63°. — Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin neben anderen Produkten eine geringe Menge 3.5-Diphenyl-isoxazol (A., A. ch. [8] 29, 589). Gibt mit Hydrazinhydrat in siedendem Alkohol 3.5-Diphenyl-pyrazol (A., C. r. 155, 53; A. ch. [8] 29, 588).

ω-[α-Methylanilino-benzal]-acetophenon, β-Methylanilino-chalkon $C_{22}H_{19}ON = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-benzoyl-acetylen und Methylanilin (ANDRÉ, C. r. 152, 526; A. ch. [8] 29, 578). — Wurde bei einem Versuch fast farblos, bei späteren Darstellungen stets in Form gelber Krystalle (aus Petroläther) erhalten. F: 87°.

4. Aminoderivat des γ-Oxo-α.ε-diphenyl-α-amylens $C_{17}H_{16}O = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

ε-p-Toluidino-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, [β-p-Toluidino-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-p-toluidin und Aceton bei langem Aufbewahren in alkoh. Lösung (CH. MAYER, Bl. [4] 19, 455). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Reduziert Permanganat-Lösung. Zerfällt bei der Einw. von heißem Eisessig oder von kalter konzentrierter Schwefelsäure oder beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin sowie bei der Einw. von Phenylisocyanat in Dibenzalaceton und p-Toluidin.

k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. Aminoderivate des 2-Benzal-indanons-(1) $C_{16}H_{12}O = C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>C:CH\cdot C_6H_5$.

2-[2-Amino-benzal]-indanon-(1), 2-[2-Amino-benzal]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4<\substack{CH_2\\CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und 2-Amino-benzaldehyd bei Gegen-

wart von etwas Kaliumhydroxyd in Alkohol (RUHEMANN, LEVY, *Soc.* **103**, 563). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 202—205°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Beim Eindampfen einer mit etwas konz. Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung entsteht Indeno-[1'.2':2.3]-chinolin (Syst. No. 3090).

2 - [4 - Dimethylamino - benzal] - indanon - (1), 2 - [4 - Dimethylamino - benzal]-hydrindon-(1) $C_{18}H_{17}ON = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 119).* *B.* Aus 1-Oxy-1-methyl-hydrinden und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in methylalkoholischer Natronlauge (v. BRAUN, *B.* **50**, 1660). — F: 165°.

2. Aminoderivate des Dibenzalacetons $C_{17}H_{14}O = (C_6H_5\cdot CH{:}CH)_2CO$.

3-Amino-dibenzalaceton $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-dibenzalaceton mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3813). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 114° [1]). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Gibt mit verd. Säuren fast farblose, mit konz. Säuren gelbe bis orangefarbene Lösungen. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

3-Acetamino-dibenzalaceton $C_{19}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 150° (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3814). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und fluoresciert grün.

3-Benzamino-dibenzalaceton $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151° (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3814). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

3-Benzolsulfamino-dibenzalaceton $C_{23}H_{19}O_3NS = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 140° (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3814). Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und fluoresciert grün. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe; wird beim Erhitzen mit Natronlauge zersetzt.

4-Dimethylamino-dibenzalaceton $C_{19}H_{19}ON = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzalaceton und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (BORSCHE, *A.* **375**, 177). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Gibt mit verd. Schwefelsäure eine farblose, mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Lösung. — Liefert mit Acetessigester in Gegenwart von Piperidin geringe Mengen einer in gelben Nadeln krystallisierenden, bei 148° schmelzenden Verbindung; beim Umsetzen mit Acetessigester in Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Benzoylieren erhält man eine Verbindung $C_{32}H_{33}O_4N$ oder $C_{32}H_{31}O_4N$ (gelbe Nadeln aus Chloroform + Alkohol; F: 170—171°).

3.3'-Diamino-dibenzalaceton $C_{17}H_{16}ON_2 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-dibenzalaceton *(Hptw. Bd. VII, S. 506)* mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3815). — Hellgelbe Krystalle (aus Aceton + Äther). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, sehr wenig in Benzol, Chloroform, Äther und Ligroin. Gibt mit verd. Säuren fast farblose Lösungen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3.3'-Bis-acetamino-dibenzalaceton $C_{21}H_{20}O_3N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Durch Kochen von 1 Tl. 3.3'-Diamino-dibenzalaceton mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 20 Tln. Eisessig (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3815). — Gelbliche Krystalle (aus Aceton). F: 243°. Ziemlich schwer löslich in Aceton, leichter in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3.3'-Bis-benzamino-dibenzalaceton $C_{31}H_{24}O_3N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-dibenzalaceton und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3816). — Gelbliche Krystalle (aus Pyridin + Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Pyridin, fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3.3'-Bis-benzolsulfamino-dibenzalaceton $C_{29}H_{24}O_5N_2S_2 = (C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-dibenzalaceton und Benzolsulfochlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3816). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester). F: 196°. Schwer

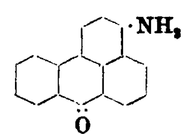
[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] gibt PFEIFFER (*A.* **441**, 255) den Schmelzpunkt 138—139° an.

löslich in Essigester und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange mit grüner Fluorescenz und wird beim Aufbewahren heller. Sehr leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

4.4'-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton $C_{21}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH]_2CO$ *(S. 119)*. *B.* Aus 2 Mol 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 1 Mol Aceton (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 121 Anm. 2). — Liefert beim Erhitzen mit Diphenylketen-Chinolin auf 120° α.ε-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-γ-diphenylmethylen-α.δ-pentadien (S. 92); Geschwindigkeit dieser Reaktion: ST., K. Reagiert in Gegenwart von Piperidin nicht mit Acetessigester (BORSCHE, *A.* **375**, 179).

l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$.

1. Aminoderivat des Benzanthrons $C_{17}H_{10}O$.



Bz1-Amino-benzanthron, Amino-peribenzanthron $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel *(S. 123)*. Überführung in einen gelben Küpenfarbstoff durch Umsetzung mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure: SCHAARSCHMIDT, D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720, *Frdl.* **11**, 670.

2. Aminoderivat des 2-Methyl-benzanthrons $C_{18}H_{12}O$, s. nebenstehende Formel.

x-Amino-2-methyl-benzanthron $C_{18}H_{13}ON = CH_3\cdot C_{17}H_8O\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von x-Nitro-2-methyl-benzanthron (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 289) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 254098; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 699). — x-Amino-2-methyl-benzanthron und sein Acetylderivat geben beim Erhitzen mit Schwefel auf 240—270° grünschwarze bezw. schwarze schwefelhaltige Küpenfarbstoffe.

3. Aminoderivate des Fuchsons $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$.

4'-[2-Chlor-anilino]-fuchson-[2-chlor-anil] $C_{31}H_{22}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4Cl$ s. S. 294.

4'-[4-Chlor-anilino]-fuchson-[4-chlor-anil] $C_{31}H_{22}N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4Cl$ s. S. 295.

4'-[4-Brom-anilino]-fuchson-[4-brom-anil] $C_{31}H_{22}N_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4Br$ s. S. 295.

4'-[4-Nitro-anilino]-fuchson-[4-nitro-anil] $C_{31}H_{22}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. S. 295.

4'-p-Toluidino-fuchson-p-tolylimid $C_{33}H_{28}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 295.

4'-β-Naphthylamino-fuchson-β-naphthylimid $C_{39}H_{28}N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_{10}H_7$ s. S. 296.

4'-p-Diphenylylamino-fuchson-p-diphenylylimid $C_{43}H_{32}N_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$ s. S. 296.

4'-p-Anisidino-fuchson-[4-methoxy-anil] $C_{33}H_{28}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ s. S. 296.

4'-p-Phenetidino-fuchson-[4-äthoxy-anil] $C_{35}H_{32}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ s. S. 296.

4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C_6H_4:O$ *(S. 123)*. *B.* Durch Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylmethan mit Mangandioxyd in 30%iger Essigsäure (GHOSH, WATSON, *Soc.* **111**, 826). — Lichtabsorption in Alkohol, Äther, Chloroform und Methylacetat: HANTZSCH, *B.* **52**, 523, 525. — Weitere Angaben s. bei 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinol (S. 334).

2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\begin{matrix}C(NH_2):CH\\CH=\!=CH\end{matrix}>CO$ *(vgl. Hptw. Bd. XIII, S. 822)*. Grünlichblau,

amorph. Löslich in Eisessig mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe (DANAILA, C. 1910 I, 1148). Wird beim Kochen mit Ammoniak farblos. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylmethan (S. 293).

5-Chlor-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{24}ON_3Cl$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\frac{C(NH_2):CH}{CH==CCl}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5-Chlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) mit Bleidioxyd und Eisessig und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Grünlichblau, amorph. Löslich in Eisessig mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe.

3.5-Dichlor-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{23}ON_3Cl_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\frac{C(NH_2):CCl}{CH==CCl}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5.7-Dichlor-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) mit Bleidioxyd und Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Grünlichblau, amorph. Löslich in Eisessig mit blauer Farbe.

5-Brom-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{24}ON_3Br$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\frac{C(NH_2):CH}{CH==CBr}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5-Brom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) mit Bleidioxyd und Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Grünlichblau, amorph. Löslich in Eisessig mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe.

3.5-Dibrom-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{23}ON_3Br_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\frac{C(NH_2):CBr}{CH==CBr}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5.7-Dibrom-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) mit Bleidioxyd und Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Grünlichblau, amorph. Löslich in Eisessig mit grünlichblauer, in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe.

5-Nitro-2-amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson $C_{23}H_{24}O_3N_4$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\frac{C(NH_2):CH}{CH:C(NO_2)}>CO$. *B.* Durch Oxydation von 5-Nitro-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) mit Bleidioxyd und Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Ammoniak (DANAILA, C. 1910 I, 1148). — Grün, amorph. Löslich in Eisessig mit grüner, in verd. Mineralsäuren mit orangegelber Farbe.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O$.

1. ***Aminoderivat des α-Benzoyl-diphenylmethans*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

4-Dimethylamino-α-[4-dimethylamino-benzoyl]-diphenylmethan, 4.4'-Bis-dimethylamino-ms-phenyl-desoxybenzoin $C_{24}H_{26}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ [1]). *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoin (S. 490) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (STAUDINGER, B. 46, 3537). — Schwach gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 162—164°. — Gibt in essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd eine blaue Färbung.

2. ***Aminoderivate des 2-Benzhydryl-benzaldehyds*** $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-2-formyl-triphenylmethan, 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd $C_{24}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 1 Mol Phthalaldehyd und 2 Mol Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 100—110° (WEITZ, A. 418, 13). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwerer in Methanol und Alkohol. — Gibt mit überschüssigem Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid bei 120—130° 1.2-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzol (S. 106).

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyddiacetat $C_{28}H_{32}O_4N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (WEITZ, A. 418, 14). — Krystalle (aus Petroläther). F: 117—118°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] JENKINS, BIGELOW, BUCK, Am. Soc. 52, 5198.

3. ***Aminoderivat des 2-Benzyl-benzophenons*** $C_{20}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzophenon, 4'-Dimethylamino-2-benzoyl-diphenylmethan $C_{22}H_{21}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2-(4-dimethylamino-benzyl)-phenyl]-äthylenglykol (S. 335) beim Erhitzen für sich oder bei der Einw. von verd. Schwefelsäure, von Benzoylchlorid oder von Dimethylanilin (Pérard, *A. ch.* [9] **8**, 46, 48, 49). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 69°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und mit Semicarbazid.

m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$.

ms-[4-Dimethylamino-benzal]-desoxybenzoin $C_{23}H_{21}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

a) Präparat von Kauffmann. *B.* Aus Desoxybenzoin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Piperidin auf dem Wasserbad (Kauffmann, *B.* **50**, 637). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°[1]).

b) Präparat von Singh, Mazumdar. *B.* Aus Desoxybenzoin und 4-Dimethylamino-benzaldehyd, vermutlich in Gegenwart von alkoh. Salzsäure (Singh, Mazumdar, *Soc.* **115**, 825). — Farblose Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 98°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O$.

2-Dimethylamino-10-benzal-anthron-(9) $C_{23}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Dimethylamino-anthron-(9) und Benzaldehyd bei Gegenwart von Piperidin in Pyridin auf dem Wasserbad (Weitz, *A.* **418**, 31). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge in Alkohol 2-Dimethylamino-anthrachinon. Geht beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge mit gelber Farbe in Lösung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

CO · N(CH3)2 · C · CH·C6H5

o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O$.

Naphthochinon-(1.4)-mono-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methid] [2]) $C_{27}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 128*). *B.* Aus den Farbsalzen des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-dimethylamino-naphthyl-(1)]-carbinols durch Einw. von heißen Alkalilaugen (Noelting, Saas, *B.* **46**, 967). — F: 266—270°; löslich in Äther, Benzol und Xylol mit roter Farbe; löslich in Salzsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von überschüssiger konzentrierter Salzsäure in Rot übergeht (N., S., *B.* **46**, 962). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure α-Naphthol und Michlersches Keton. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein grün färbendes Acetylderivat. — Hydrochlorid. Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

C[C6H4·N(CH3)2]2 · C · CH · CH · CO

Anil $C_{33}H_{31}N_3 = C_6H_5 \cdot N : C_{10}H_6 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ s. S. 303.

p-Tolylimid $C_{34}H_{33}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C_{10}H_6 : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ s. S. 303.

p) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O$.

1. **Aminoderivate des 2-Oxo-1.1-diphenyl-acenaphthens** $C_{24}H_{16}O$, s. nebenstehende Formel.

(C6H5)2C—CO

2-Oxo-1.1-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acenaphthen, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acenaphthenon $C_{28}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C_{12}H_6O$. *B.* Durch Erhitzen von Acenaphthenchinon mit Dimethylanilin und konz.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] haben Rupe, Collin, Sigg (*Helv.* **14**, 1364) auf anderem Wege ein Präparat von gleichen Eigenschaften erhalten.

[2]) Die von Noelting, Saas eingeführte Bezeichnung „α-Naphtholblau" ist irreführend, da dieser Name bereits für eine andere Verbindung (s. S. 26) in Gebrauch ist.

Salzsäure auf 150° (ZSUFFA, *B.* **43**, 2919). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren, löslich in Eisessig, sehr wenig in verd. Essigsäure. — Gibt in Eisessig-Lösung bei Einw. von Oxydationsmitteln eine grüne Färbung, die bei Verdünnung mit Wasser wieder verschwindet. Wird durch siedendes alkoholisches Kali nicht verändert; gibt beim Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge 8-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthoesäure-(1). — $C_{28}H_{28}ON_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zerfällt bei 100° in die Komponenten. — Pikrat $C_{28}H_{28}ON_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Krystalle (aus Aceton + Alkohol).

Bis-hydroxymethylat $C_{30}H_{34}O_3N_2$ = $[(CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4]_2C_{12}H_6O$. — Dijodid $C_{30}H_{32}ON_2I_2$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acenaphthenon und Methyljodid in Methanol bei 100° (ZSUFFA, *B.* **43**, 2920). Blaßgelbe Krystalle. F: 224—225° (Zers.).

2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O$.

1. *Aminoderivat des α-Benzoyl-triphenylmethans* $C_{26}H_{20}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_3$.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-α-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan, 4.4'.4''.4'''-Tetrakis-dimethylamino-β-benzpinakolin $C_{34}H_{40}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3$. *B.* Aus Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol durch Einw. von konz. Schwefelsäure oder durch Kochen einer Lösung in Alkohol + Benzol mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure oder mit Ameisensäure (FISCHL, *M.* **34**, 346; **35**, 523). — Prismen (aus Aceton), Nadeln mit 1 C_6H_6 (aus Benzol + Ligroin). F: 232—233° (F., *M.* **34**, 346). — Gibt bei der Reduktion mit amalgamiertem Zinkstaub und konz. Salzsäure Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (S. 105) (F., *M.* **35**, 530). Wird durch siedende isoamylalkoholische Kalilauge in 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (S. 100) und 4-Dimethylamino-benzoesäure gespalten (F., *M.* **35**, 524). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (F., *M.* **34**, 346). — $C_{34}H_{40}ON_4 + 4HCl + 2PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Salzsäure) (F., *M.* **35**, 524).

2. *Aminoderivate des 2-Benzoyl-triphenylmethans* $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$.

α-Chlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan, 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylchlormethan $C_{28}H_{24}ONCl = (C_6H_5)_2CCl\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandlung von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (S. 492) mit konz. Salzsäure (PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 365). — Rote Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 140—150°.

5.4'.4''-Tris-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan, 4.4'-Bis-dimethylamino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzophenon $C_{34}H_{40}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf ein Gemisch von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon bei Wasserbadtemperatur (FISCHL, *M.* **34**, 341). Entsteht in geringerer Menge bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol allein (F., *M.* **34**, 338). — Nadeln (aus Methanol), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 212—213°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Aceton, schwer in Alkohol. Gibt mit verd. Säuren fast farblose Lösungen. — Gibt mit Oxydationsmitteln einen grünlichblauen Farbstoff. Bleibt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder mit alkoh. Kalilauge unverändert.

[Formel: $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot$ / $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot$ am Benzolring mit $\cdot N(CH_3)_2$]

q) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O$.

2(oder 3)-Dimethylamino-10-phenyl-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) $C_{30}H_{28}ON_2$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus 2(oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9) und Dimethylanilin bei Gegenwart von etwas Salzsäure in heißem Eisessig (PÉRARD,

[Formeln: Anthron-Gerüst mit C_6H_5 und $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ an C-10, CO, $\cdot N(CH_3)_2$ in 2- bzw. 3-Stellung]

A. ch. [9] **8**, 59). — Schwach grünliche Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 205°. Löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos.

10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) $C_{30}H_{28}ON_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C<^{C_6H_4}_{C_6H_4}>CO$ *(S. 129)*. *B.* {Entsteht . . . . aus Anthrachinon und Dimethylanilin . . . . (PADOVA, *A. ch.* [8] 19, 426}; PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 23). Aus 10-Oxy-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) und Dimethylanilin in Eisessig (PÉ., *A. ch.* [9] 8, 57 Anm.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid 10-Oxy-10-phenyl-9.9-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-9.10-dihydro-anthracen (PÉ., *A. ch.* [9] 8, 24).

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

2.4-Bis-benzamino-cyclobutandion-(1.3) $C_{18}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot HC<^{CO}_{CO}>CH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 130)*. Diese von RÜGHEIMER (*B.* 21, 3326) geäußerte Konstitutionsauffassung für die im *Hptw. Bd. IX, S. 230* abgehandelte Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ wurde von KARRER (Priv.-Mitt.) bestätigt[1]). — *B.* Entsteht bei der Selbstkondensation von Hippurylchlorid unter dem Einfluß verschiedener Reagenzien, z. B. Kupferpulver in Pyridin (KARRER, WEHRLI, BIEDERMANN, DALLA VEDOVA, *Helv.* 11, 238) oder Natriummalonester in Äther oder Natriumacetylaceton (SCHEIBER, RECKLEBEN, *B.* 46, 2417). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 116°, wasserfrei bei 137° (SCH., R.; K., W., B., D. V.).

b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2$.

1. *Aminoderivat des o-Chinons* $C_6H_4O_2$.

4.5-Dianilino-benzochinon-(1.2) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenzcatechin und Anilin in Eisessig in Gegenwart von Silberoxyd (KEHRMANN, CORDONE, *B.* 46, 3011). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe. Löslich in Natronlauge mit bordeauxroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Alkalien 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4). Liefert mit o-Phenylendiamin 2.3-Dianilino-phenazin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist trübolivgrün.

O
:O
$C_6H_5\cdot NH$
$NH\cdot C_6H_5$

2. *Aminoderivate des p-Chinons* $C_6H_4O_2$.

2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4), 2-Amino-p-chinon-imid-(4) $C_6H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 134)*. — $C_6H_6ON_2$ + HCl. Existiert in zwei Formen: hellrote Nadeln ohne Metallglanz und dunkle Tafeln mit grünem Metallglanz; die hellrote Form wandelt sich sehr leicht in die dunkle Form um; die dunkle Form ist in Wasser etwas schwerer löslich (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* 40, 1085). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton. Die Lösungen sind rot. Ist leicht veränderlich; wird mit Spuren von Wasser sofort braun. Die roten Lösungen werden auf Zusatz von konz. Schwefelsäure gelb. — Perchlorat. Hellrote Nadeln. — $C_6H_6ON_2$ + HNO_3. Hellrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Chloroform. Wird durch Feuchtigkeit nur langsam verändert.

O
$\cdot NH_2$
NH

2-Amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_{11}ON_3$, Formel I. Vgl. S. 178.

2-Dimethylamino-benzochinon-(1.4)-imid-(4) $C_8H_{10}ON_2$, Formel II. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Amino-2-dimethylamino-phenol mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung bei 0° (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* 40, 1088). — $C_8H_{10}ON_2$ + $HClO_4$. Hellrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser,

I. $N\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $\cdot NH_2$ / NH — II. O / $\cdot N(CH_3)_2$ / NH

[1]) Die von SCHEIBER, RECKLEBEN (*B.* 46, 2418) und von KARRER, WEHRLI, BIEDERMANN, DALLA VEDOVA (*Helv.* 11, 238) als 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 137° aus Hippurylchlorid wurde von KARRER (Priv.-Mitt.) mit der Verbindung von RÜGHEIMER identifiziert. Das wahre 1.4-Dibenzoyl-2.5-dioxo-piperazin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von SASAKI, HASHIMOTO (*B.* 54, 2688) dargestellt; es schmilzt bei 239—240°.

ziemlich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig mit rotvioletter Farbe, unlöslich in Chloroform. Wird beim Aufbewahren langsam dunkel. Verd. Lösungen sind einige Tage beständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Pikrat $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelbraune Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Chloroform. Die Lösungen sind rot. Löst sich in Säuren mit rotvioletter Farbe. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

2-Anilino-benzochinon-(1.4), Anilinochinon $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von $^1/_2$ Mol Anilin auf Chinon ohne Verdünnungsmittel oder in verd. Essigsäure (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 118). Bei der Oxydation von Anilinohydrochinon in verd. Salzsäure mit Eisenchlorid (WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2592). — Goldbraune Nadeln (aus Ligroin) oder Tafeln (aus Gasolin vom Kp: 90—100°). F: 117—118° (W., M.), 119° bis 120° (S., S.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther und heißem Ligroin, unlöslich in Petroläther (W., M.). Die Lösungen sind rotviolett (W., M.). — Polymerisiert sich sehr leicht, z. B. beim Belichten der alkoh. Lösung, beim Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Ligroin, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Essigsäure (S., S.; S., *A.* **416**, 168, 180; vgl. W., M.). Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure Chinon (W., M.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Anilinohydrochinon (W., M.). Gibt mit Anilin 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (W., M.; S., S., *A.* **416**, 120). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (W., M.).

2-[4-Chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_2NCl = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chinon und 4-Chlor-anilin in verd. Essigsäure (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 120). — Sepiabraune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich von 115° an, ohne zu schmelzen.

2-[2-Nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_4N_2 = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Chinon mit $^1/_2$ Mol 2-Nitro-anilin in Wasser (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 183). — Dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unscharf zwischen 290° und 300°. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol, in anderen Lösungsmitteln etwas leichter als die nachfolgende Verbindung. — Wird durch Reduktionsmittel schwer angegriffen. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Erhitzen blau, beim Verdünnen graublau. Gibt mit konz. Salpetersäure eine rote, beim Erhitzen eine gelbe Färbung.

2-[3-Nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_4N_2 = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Chinon mit $^1/_2$ Mol 3-Nitro-anilin in Wasser (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 183). — Dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unscharf zwischen 290° und 300°. Unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Aceton, schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Pyridin, sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol. — Verhalten gegen Reduktionsmittel und Farbreaktionen wie bei der vorangehenden Verbindung.

2-[4-Nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_4N_2 = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Chinon mit $^1/_2$ Mol 4-Nitro-anilin in Wasser (G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 183). — Dunkelbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt unscharf zwischen 290° und 300°. Etwas schwerer löslich als die vorangehende Verbindung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure [4-Amino-anilino]-hydrochinon. — Farbreaktionen wie bei der vorangehenden Verbindung.

2-Anilino-benzochinon-(1.4)-imid-(4) $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert das Dihydrochlorid des 4-Amino-2-anilino-phenols mit Eisenchlorid in 50%iger Essigsäure bei 0° oder mit wenig Brom (PICCARD, LARSEN, *Am. Soc.* **40**, 1091). — Pikrat $C_{12}H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform mit roter Farbe. Leicht löslich in verd. Säuren mit violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol Chinon und 1 Mol Methylanilin in Essigsäure (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 142). — Dunkelrote Nadeln. F: 125—130°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge eine braune Substanz. Reagiert in alkoh. Lösung mit Ammoniak unter Bildung einer in Alkohol schwer löslichen Verbindung. Gibt mit Anilin 2-Anilino-5-methylanilino-benzochinon-(1.4). Liefert mit $^1/_4$ Mol p-Phenylendiamin eine Verbindung $C_{58}H_{44}O_8N_6$ (s. u.); beim Umsetzen mit $^1/_2$ Mol p-Phenylendiamin entstand zuweilen eine Verbindung $C_{32}H_{26}O_4N_4$ (S., S., *A.* **416**, 150). — Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird sehr schnell braungrün.

Verbindung $C_{58}H_{44}O_8N_6$, vielleicht $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2O_2]_2N \cdot C_6H_4 \cdot N[C_6H_2O_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) und $^1/_4$ Mol p-Phenylendiamin in Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol (S., S., *A.* **416**, 150). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Xylol). Schmilzt zwischen 250° und 260°. Schwer löslich in Alkohol mit gelbgrüner Farbe, löslich in Benzol mit orangegelber, in Eisessig mit braungelber Farbe. — Wird durch Eisenchlorid in eine

schwarze, krystallisierte, in Alkohol, Eisessig und Benzol unlösliche Substanz verwandelt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2-[N-Methyl-2-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_3O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chinon und N-Methyl-2-chlor-anilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (TEUTSCHER, *A.* **416**, 195). — Hellrote Nadeln (aus Wasser), dunkelrote Nadeln (aus Äther). Wird bei 60° dunkel; F: 133° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser mit roter Farbe, schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Salzsäure und konz. Salpetersäure mit hellroter Farbe. — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit Kaliumferrocyanid-Lösung einen weißen Niederschlag. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren dunkler, beim Verdünnen mit Wasser hellgelb.

2-[N-Methyl-3-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_3O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chinon und N-Methyl-3-chlor-anilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (TEUTSCHER, *A.* **416**, 194). — Rote Krystallfedern (aus Wasser). Sintert bei 120°, F: 127°. In Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die nachfolgende Verbindung. Löst sich in konz. Salzsäure und Salpetersäure mit dunkelroter Farbe. — Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge braun und scheidet graue Flocken aus. Kaliumferrocyanid-Lösung fällt aus der salzsauren Lösung einen hellvioletten Niederschlag. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst rotviolett und wird nach kurzer Zeit dunkelgrün.

2-[N-Methyl-4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_3O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus Chinon und N-Methyl-4-chlor-anilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (TEUTSCHER, *A.* **416**, 192). — Dunkelrote Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Aceton. Löslich in konz. Salzsäure und Salpetersäure mit kirschroter Farbe. — Die salzsaure Lösung gibt mit Kaliumferrocyanid-Lösung einen dunkelvioletten Niederschlag. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die schnell grünschwarz wird.

2-Äthylanilino-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_3O_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chinon und $^1/_2$ Mol Äthylanilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 156). — Dunkle Nadeln. F: 85°.

2-o-Toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_3O_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man gießt eine wäßr. o-Toluidinacetat-Lösung allmählich in eine Lösung von 2 Mol Chinon in Wasser (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 121). — Dunkelviolettbraune Krystalle (aus Ligroin + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 100—104°. — Polymerisiert sich leicht (S., *A.* **416**, 168).

2-m-Toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_3O_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinon und m-Toluidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 123). — Dunkelviolettbraune Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 90—100° (Zers.). — Polymerisiert sich leicht (S., *A.* **416**, 168).

2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_3O_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol Chinon und 1 Mol p-Toluidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 124). — Schwarzviolette Nadeln (aus Ligroin). Polymerisiert sich beim Erhitzen von 100° an zu einer hochschmelzenden Substanz; schmilzt beim Eintragen in ein auf 134—137° vorgewärmtes Bad (S., S., *A.* **416**, 125). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; die Lösungen sind blutrot (S., S., *A.* **416**, 126). — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür in Alkohol p-Toluidino-hydrochinon (S., S., *A.* **416**, 127). Bei der Reduktion in stark saurer Lösung erhält man 2'.5'.2''.5''-Tetraoxy-4'-p-toluidino-4-methyl-triphenylamin (S., *A.* **416**, 173). Wird durch Alkalien und Ammoniak zersetzt (S., S., *A.* **416**, 126). Polymerisiert sich beim Erhitzen, beim Behandeln mit Wasserdampf sowie bei der Einw. von Essigsäure oder Mineralsäuren, und zwar erhält man beim Kochen mit verd. Essigsäure vorwiegend eine Verbindung $(C_{13}H_{11}O_2N)_x$ [schwarze Krystalle] (S., S., *A.* **416**, 126; S., *A.* **416**, 168, 179), bei langsamem Zufügen von Schwefelsäure (1:1) zur alkoh. Lösung in der Wärme vorwiegend 2-[(4-p-Toluidino-2.5-dioxy-phenyl)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) und bisweilen eine laubgrüne Substanz vom Schmelzpunkt 156—158° (sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Pyridin mit dunkelgrüner Farbe; wird durch Eisenchlorid zu einem schwarzen Chinon oxydiert; in wäßrig-alkoholischen Mineralsäuren tritt Selbstreduktion ein) (S., *A.* **416**, 169, 177). Beim Verreiben mit p-Toluidin und wenig Alkohol bildet sich 2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4) (S., S., *A.* **416**, 129). Beim Verreiben mit $^1/_4$ Mol p-Phenylendiamin in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{58}H_{48}O_8N_6$ [Krystalle (aus Toluol); löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrauer Farbe] (S., S., *A.* **416**, 130). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst dunkelrot, dann blau (S., S., *A.* **416**, 128).

2-[Methyl-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_3O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinon und Methyl-p-toluidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA,

W. SUIDA, *A.* 416, 157). — Rotgelbe Nadeln. F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

2-[Benzyl-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{15}O_2N = C_6H_3O_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chinon und Benzylanilin in sehr verd. Essigsäure (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 156). — Fast schwarze Nadeln. Schmilzt unscharf bei 60—70°.

2-[2.4-Dimethyl-anilino]-benzochinon-(1.4), 2-asymm.-m-Xylidino-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus Chinon und asymm.-m-Xylidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 132). — Rotbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 102° (S., S.). — Polymerisiert sich leicht (S., *A.* 416, 168).

2-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-benzochinon-(1.4), 2-Pseudocumidino-benzochinon-(1.4) $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzochinon und Pseudocumidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 133). — Ziegelrote Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt zwischen 90° und 106°. — Sehr unbeständig. Polymerisiert sich sehr leicht, z. B. beim Erwärmen unter vermindertem Druck auf 60° oder beim Erwärmen der alkoh. Lösung (S., *A.* 416, 180).

2-o-Anisidino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Chinon und o-Anisidin in sehr verd. Essigsäure (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 134). — Braunviolette Blättchen (aus Ligroin). Schmilzt unscharf bei 114° (S., S.). — Polymerisiert sich leicht (S., *A.* 416, 180).

2-[N-Methyl-2-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_3O_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Chinon und 2-Methylamino-phenol-sulfat in Wasser (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 158). — Rotbrauner Niederschlag. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol mit braungelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2-[4-Acetamino-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_3O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chinon und N-Acetyl-p-phenylendiamin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 132). — Dunkle Krystallkörner.

2-[(4-p-Toluidino-2.5-dioxy-phenyl)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei tropfenweisem Zufügen von Schwefelsäure (1:1) zu einer alkoh. Lösung von 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) in der Wärme (SUIDA, *A.* 416, 169). — Violettbraune Nadeln. F: 265—267° (in Kohlendioxyd-Atmosphäre). Unlöslich in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich leicht in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Eisessig. — Wird beim Erhitzen an der Luft, beim Kochen in Eisessig oder Nitrobenzol oder beim Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol zu 2-p-Toluidino-5-[N-benzochinon-(1.4)-yl-(2)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) (S. 419) oxydiert. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Alkohol entsteht 2′.5′.2″.5″-Tetraoxy-4′-p-toluidino-4-methyl-triphenylamin. Beim Kochen mit Säuren erfolgt Selbstreduktion und Polymerisation. Beim Umsetzen mit Chinon in Eisessig oder Alkohol erhält man die nachfolgende Verbindung.

2.5-Bis-[N-benzochinon-(1.4)-yl-(2)-p-toluidino]-hydrochinon $C_{32}H_{24}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Chinon in Alkohol oder Eisessig (SUIDA, *A.* 416, 171). — Schwarze Krystalle. Bleibt in Kohlendioxyd-Atmosphäre bis 400° unverändert. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol mit violettbrauner Farbe (S., *A.* 416, 176). — Wird durch Alkalien zersetzt. Reagiert in Eisessig-Lösung mit p-Toluidin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_{10}ON_3Cl$ (Formel I) s. S. 145.

5-Chlor-2-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(1) $C_{12}H_9ON_3Cl_2$ (Formel II) s. S. 181.

6-Chlor-2-methylanilino-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_{10}O_2NCl$, s. Formel III. *B.* Aus Chlorchinon und Methylanilin in wäßriger, sehr schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 159). — Niederschlag.

III. $Cl\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ IV. $Cl\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

6-Chlor-2-acetamino-benzochinon-(1.4) $C_8H_6O_3NCl$, s. Formel IV. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Bis-acetamino-phenol mit Dichromat und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 357). — Gelbe Krystalle. F: 174—175°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Liefert mit Anilin 3-Chlor-2-anilino-5-acetamino-benzochinon-(1.4).

6-Nitro-2-benzamino-benzochinon-(1.4)-trimethylimid-(4) $C_{16}H_{17}O_4N_3$ (Formel V) s. S. 205.

V. $O_2N\cdot C_6H_2(:O)(:N(CH_3)_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ VI. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)_2$

2.5-Bis-dimethylamino-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-dimethylamino-p-chinon $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. Formel VI (*S. 138*). *B.* Durch Zufügen von alkoh. Dimethylamin-Lösung zu einer Lösung von Chinon in Chloroform unter Kühlung (HANTZSCH, *B.* **52**, 527). — Absorptionsspektrum in Alkohol, Äther und alkoh. Salzsäure: H.

2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4), 2-Amino-5-anilino-p-chinon $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 138*). *B.* Durch Verseifen von 2-Anilino-5-acetamino-benzochinon-(1.4) mit alkoh. Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Braunes Pulver. F: 331°. Löslich in Eisessig mit roter Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe. — Liefert beim Kochen mit salzsaurem 4-Chlor-anilin und Wasser 2-Anilino-5-[4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

$H_2N\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1 oder 4) $C_{18}H_{15}ON_3 = (H_2N)(C_6H_5\cdot NH)C_6H_2O(:N\cdot C_6H_5)$. *B.* Bei der Oxydation von Anilin mit Natriumbromat in verd. Essigsäure bei 0° (MAJIMA, *B.* **44**, 231). — Rote Prismen (aus Ligroin). F: 127—128° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind blaurot. — Gibt beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure rötlichbraune Blättchen und eine purpurfarbene Substanz. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht eine purpurfarbene Lösung. Liefert beim Erwärmen mit Anilin in Eisessig 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — $C_{18}H_{15}ON_3 + HCl$. Grünlichdunkle Krystalle.

2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-anil-(1) $C_{18}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1.5-Diamino-2.4-dianilino-benzol mit Eisenchlorid, Luft oder salpetriger Säure (FRIES, EMPSON, *A.* **389**, 365). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. — **Hydrochlorid.** Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). — **Sulfat.** Schwer löslich in Wasser.

$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)(:NH)\cdot NH_2$

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4), 2.5-Dianilino-p-chinon $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 138*). *B.* Aus Anilin bei Luftzutritt im Sonnenlicht, langsamer im Dunkeln, neben anderen Produkten (GIBBS, *C.* **1910** II, 558; *Am. Soc.* **34**, 1203). Durch Oxydation von Anilin mit Eisenchlorid in verd. Schwefelsäure, neben Anilinschwarz (WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2590). Beim Aufbewahren einer wäßr. Lösung von Anilin und Hydrochinon unter Luftzutritt (MÖRNER, *H.* **69**, 355, 361). Beim Kochen von x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4) mit Anilin in Toluol, neben einer bromhaltigen Verbindung [3-Brom-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4) (?)] (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 709). Beim Erwärmen

$C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot C_6H_5$

von 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Anilin, neben 3-Jod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1) (T., H., *Am. Soc.* **34**, 713). Aus Methylmercaptochinon und Anilin in heißem Eisessig (ZINCKE, MÜLLER, *B.* **46**, 1781). Beim Erhitzen von Anilinochinon mit Anilin (W., MA., *B.* **43**, 2592; H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 120). Beim Kochen von 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoimid mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (MA., *B.* **44**, 233). — Bläulich- oder braunviolette, in der Durchsicht gelbe Prismen oder Blättchen (aus Anilin oder Nitrobenzol), Blättchen (aus Eisessig). Trichroitisch, tetragonal (GIBBS). F: 338—342° (GIBBS), 345° (unkorr.) (W., MA.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Anilin und Nitrobenzol (W., MA.). Absorptionsspektrum: PRATT, GIBBS, *C.* **1913** II, 1047. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Anilinohydrochinon und 2.5-Dianilino-hydrochinon (W., MA., *B.* **43**, 2591). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad 2.5-Dioxy-chinon (BRILL, *C.* **1917** I, 168). — Färbt Wolle und Baumwolle aus der Küpe gelblich (LESSER, D. R. P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282). Liefert beim Erhitzen mit Chlorschwefel in Nitrobenzol oder mit Schwefel und Jod in Naphthalin einen Küpenfarbstoff[1]) (Höchster Farbw., D. R. P. 288823; *C.* **1916** I, 87; *Frdl.* **12**, 229).

2-Anilino-5-[4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4) mit 4-Chlor-anilin-hydrochlorid in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Braunes Pulver. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Wolle aus der Küpe braungelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot NH)_2C_6H_2O_2$. *B.* Beim Durchblasen von Luft durch eine auf 30—40° erwärmte Lösung von Hydrochinon und 4-Chlor-anilin in verd. Alkohol bei Gegenwart von Kupferoxydammoniak (Höchster Farbw., D. R. P. 262180; *C.* **1913** II, 397; *Frdl.* **11**, 252). Neben 2-[4-Chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) aus Chinon und 4-Chlor-anilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 121). — Hellbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (H. F.). Schwer löslich in Benzol (S., S.), unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe (H. F.). — Färbt Wolle aus der Küpe gelbbraun (H. F., D. R. P. 262180; vgl. D. R. P. 281353; *C.* **1915** I, 228; *Frdl.* **12**, 230). Darstellung eines Küpenfarbstoffs[1]) durch Erhitzen mit Chlorschwefel in Nitrobenzol: H. F., D. R. P. 288823; *C.* **1916** I, 87; *Frdl.* **12**, 229. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (H. F., D. R. P. 262180).

2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-p-chinon $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2O_2$ *(S. 139)*. *B.* Zur Bildung aus Chinon und 2-Nitro-anilin vgl. G. MEYER, SUIDA, *A.* **416**, 186. — Braune Stäbchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich zwischen 310° und 360°. Sehr wenig löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Nitrobenzol. — Reduktion mit Zinn und Salzsäure: M., S. — Die braungrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett. Gibt mit Salpetersäure eine braune, in der Hitze rote Färbung.

2.5-Bis-[3-nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2O_2$. *B.* Aus Chinon und 3-Nitro-anilin in siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig (G. MEYER, H. SUIDA, *A.* **416**, 186). — Mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). Hat die gleichen Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung.

2.5-Bis-[4-nitro-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2O_2$. *B.* Aus Chinon und 4-Nitro-anilin in siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig (G. MEYER, H. SUIDA, *A.* **416**, 186). — Stäbchen (aus Nitrobenzol). Hat die gleichen Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung.

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoimid $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von Anilin mit Persulfaten in neutraler wäßriger Lösung (CARO, *Z. ang. Ch.* **11**, 845; WILLSTÄTTER, MAJIMA, *B.* **43**, 2593; M., *B.* **44**, 233). — Braunrote, in der Durchsicht dunkelgelbe Blättchen (aus Xylol). F: 252° (unkorr.) (W., M.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol und Aceton in der Wärme; die Lösungen sind orangefarben (W., M.). — Gibt beim Erwärmen mit Bleidioxyd und Schwefelsäure Chinon (W., M.). Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (M.). Beim Kochen mit Anilin in Eisessig entsteht 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil (W., M.). — Die braunviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen unter Zusatz von Alkohol rein violett (W., M.).

NH
$\cdot NH\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot NH\cdot$
O

---

[1]) Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] FRIES, PENSE, PETERS, *B.* **61**, 1396 Anm. 4.

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil, 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil $C_{24}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 139)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Anilin an der Luft, besonders rasch im Sonnenlicht (GIBBS, *C.* **1910** II, 558; *Am. Soc.* **34**, 1203). Bei der Einw. von Ozon auf Anilin (G., *C.* **1910** II, 558). Neben 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoimid beim Behandeln von Anilin mit Persulfat (MAJIMA, *B.* **44**, 231). Aus Chinon-monoanil und Anilin in Alkohol + Eisessig (HELLER, *A.* **418**, 265). Beim Erwärmen von 2-Amino-5-anilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1 oder 4) mit Anilin in Eisessig (MA., *B.* **44**, 233). Aus 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-monoanil durch Kochen mit Anilin in Eisessig (WILLSTÄTTER, MA., *B.* **43**, 2593). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203° (HE.), 203° (MA.). Leicht löslich in Aceton und Benzol (HE.). Absorptionsspektrum: PRATT, GIBBS, *C.* **1913** II, 1047. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig in der Kälte zwei Substanzen vom Schmelzpunkt 248° bezw. 286° und 5-Phenylnitrosamino-2-[4-oxo-cyclohexadienyliden-amino]-benzochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 420) (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** I, 1554).

$N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / O

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-p-tolylimid $C_{25}H_{21}ON_3$, s. Formel I. *B.* Aus Chinon-mono-p-tolylimid und Anilin in Alkohol + Eisessig (HELLER, *A.* **418**, 265). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

I. $N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / O

II. $N\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / O

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. Formel II. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil, S. 157.

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-acetoxy-anil] $C_{26}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_2O(NH\cdot C_6H_5)_2$. Vgl. 5-[4-Acetoxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil, S. 158.

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-[2-chlor-4-oxy-anil] $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$, s. Formel III. Vgl. 5-[2-Chlor-4-oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil, S. 144.

III. $NH\cdot C_6H_5$ / $O{:}$ [Ring] $:N\cdot$ [Ring] $\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot NH$ — Cl

IV. $N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / O

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil] $C_{26}H_{24}ON_4$, s. Formel IV bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von Benzochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil] (S. 26) mit 2 Tln. Anilin in Alkohol auf 50—60° (HELLER, *A.* **392**, 47). — Braune Nadeln (aus Toluol). F: 226°. Löslich in Chloroform und Toluol, schwer löslich in Alkohol mit blauroter, in Aceton mit roter und in Eisessig mit grünlicher Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter, bald verblassender Farbe.

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anil, 2.5-Dianilino-p-chinon-imid-anil $C_{24}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 140)*. Zur Formulierung vgl. a. GOLDSCHMIDT, *B.* **53**, 34; G., WURZSCHMITT, *B.* **55**, 3221. — Das Mol.-Gew. wurde kryoskopisch in Benzol und ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (MAJIMA, AOKI, *B.* **44**, 3083). — Zur Bildung durch Oxydation von Anilin mit Bleidioxyd vgl. M., Ao., *B.* **44**, 3082. — Rote Prismen (aus Benzol + Methanol). F: 167° (korr.) (M., Ao.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Anilin Azophenin (M., Ao.). — $C_{24}H_{20}N_4 + HCl$. *B.* Beim Behandeln der Base mit 0,3 n-HCl in Äther (M., Ao.). Bräunlichschwarzer Niederschlag. — $C_{24}H_{20}N_4 + 2HCl + 3H_2O$. *B.* Beim Schütteln der Base mit 3n-HCl in Äther (M., Ao.). Stahlfarbener Niederschlag. Ist im durchfallenden Licht purpurrot. Leichter löslich in Wasser und Alkohol als das vorangehende Salz. Geht beim Erwärmen in das vorangehende Salz über.

$N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / NH

2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-dianil, 2.5-Dianilino-p-chinon-dianil, Azophenin $C_{30}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel *(S. 140)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Anilin durch Luft, besonders rasch im Sonnenlicht (GIBBS, *C.* **1910** II, 558; *Am. Soc.* **34**, 1203); bei kräftiger Sonnenbestrahlung unter Ausschluß von Luft wurde Azophenin als einziges festes Reaktionsprodukt isoliert (G., *C.* **1911** II, 604; *Am. Soc.* **34**, 1206). Azophenin entsteht beim Kochen von 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anil mit Anilin in Eisessig

$N\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ / $N\cdot C_6H_5$

(MAJIMA, AOKI, *B.* **44**, 3084). — Pleochroitische (farblos-gelb-rot) Krystalle (aus Anilin oder Alkohol). F: 237° (M., Ao.). Löslich in Anilin und Alkohol mit roter Farbe (G., *C.* **1910** II, 558; *Am. Soc.* **34**, 1206). Absorptionsspektrum: PRATT, G., *C.* **1918** II, 1047.

2-Anilino-5-methylanilino-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. Formel I. *B.* Beim Verreiben von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit Anilin und wenig Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 145). — Orangerote Krystalle (aus 50%igem Alkohol).

I. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

2-Methylanilino-5-[3-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{15}O_2N_2Cl$, s. Formel II. *B.* Beim Kochen von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit 3-Chlor-anilin in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 147). — Granatrote Nadeln.

2-Methylanilino-5-[4-brom-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit 4-Brom-anilin in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 148). — Rote Krystalle.

$C_6H_4Br\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

2.5-Bis-methylanilino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol Methylanilin in Alkohol (MÖHLAU, REDLICH, *B.* **44**, 3616; H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 144). — Braunrote, blauschimmernde Blätter (aus Eisessig). F: 205° (S., S.). Schmilzt unter Zersetzung (M., R.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in Eisessig (M., R.), schwer löslich in Alkohol (M., R.; S., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot (M., R.).

$C_6H_5\cdot(CH_3)N\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

2.5-Bis-[N-methyl-2-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinon mit N-Methyl-2-chlor-anilin in Alkohol (TEUTSCHER, *A.* **416**, 201). — Rötlich bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 258°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol.

$C_6H_4Cl\cdot(CH_3)N\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$

2.5-Bis-[N-methyl-3-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. die Formel der vorangehenden Verbindung. *B.* Beim Kochen von Chinon mit N-Methyl-3-chlor-anilin in Alkohol (TEUTSCHER, *A.* **416**, 200). — Dunkelmessinggelb-glänzende Blättchen (aus Alkohol + Eisessig). F: 198°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. Die Lösungsfarbe, auch in konz. Schwefelsäure, ist braungelb.

2.5-Bis-[N-methyl-4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. die Formel der zweitvorhergehenden Verbindung. *B.* Beim Kochen von 3 Mol Chinon mit 2 Mol N-Methyl-4-chlor-anilin in Alkohol (TEUTSCHER, *A.* **416**, 199). — Dunkelbronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 223°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol mit braungelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

2.5-Bis-[N-methyl-2.4-dichlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinon mit N-Methyl-2.4-dichlor-anilin in Alkohol unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd (TEUTSCHER, *A.* **416**, 201). — Dunkelziegelrote Blättchen (aus Alkohol), dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

$C_6H_3Cl_2\cdot(CH_3)N\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3Cl_2$

2.5-Di-o-toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol o-Toluidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 122). — Rostrote Nädelchen (aus Benzol oder Chloroform). F: 250—252°. Unlöslich in Ligroin.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2.5-Di-o-toluidino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{26}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid, S. 157.

$N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$; O

2.5-Di-m-toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. die Formel der zweitvorangehenden Verbindung. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol m-Toluidin in Alkohol (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 124). — Hellrote Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 256—257°.

2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4), 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. die Formel der drittvorhergehenden Verbindung *(S. 142)*. *B.* Bei der Oxydation einer wäßr. Lösung von Hydrochinon und p-Toluidin durch Luft (Mörner, *H.* **69**, 363). Aus Chinon und p-Toluidin ohne Verdünnungsmittel oder in Wasser oder alkoh. Essigsäure (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 125, 129) oder Alkohol + Äther (Heller, *A.* **418**, 263). Beim Behandeln von Chinon-mono-p-tolylimid mit kalter verdünnter Salzsäure (H., *A.* **418**, 266). Beim Verreiben von 2-p-Toluidino-benzochinon-(1.4) mit p-Toluidin und wenig Alkohol (S., S., *A.* **416**, 129). — Hellrotbraune Nadeln. F: 318° (S., S., *A.* **416**, 129). Löslich in ca. 400 Tln. heißem Eisessig und 150 Tln. heißem Xylol; unlöslich in verd. Säuren (H.). — Reaktion mit Chinon in Eisessig + Schwefelsäure: S., *A.* **416**, 175. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (M.; S., S.; H.).

2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{26}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 157.

$N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$; O

2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-2-methyl-anil] $C_{27}H_{25}O_2N_3 = O{:}C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. Vgl. 5-[4-Oxy-2-methyl-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, s. S. 222.

2.5-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4)-[4-methylmercapto-anil]-p-tolylimid $C_{34}H_{32}N_4S$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Schütteln von 2-Methylmercapto-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-methylmercapto-anil]-(1)-hydrochlorid (S. 202) mit p-Toluidin in Methanol (Zincke, Jörg, *B.* **44**, 622). — Dunkelrotbraune Blättchen (aus Toluol). F: 238°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Benzin.

$N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$; $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$; $N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2.5-Bis-[methyl-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinon und Methyl-p-toluidin in Alkohol (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 157). — Gelbbraune Tafeln. F: 206°.

O ; $\cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (CH_3)N \cdot$; O

2.5-Bis-[benzyl-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{32}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol Benzylanilin in Alkohol (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 157). — Blutrote Nadeln. F: 155—156°.

O ; $\cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$; $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot (C_6H_5)N \cdot$; O

2.5-Di-vic.-m-xylidino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{28}H_{27}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil], S. 157.

$N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; $\cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$; $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot$; O

2.5-Di-asymm.-m-xylidino-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Hydrochinon und asymm. m-Xylidin durch Luft (Mörner, *H.* **69**, 355, 363). Neben 2-asymm.-m-Xylidino-benzochinon-(1.4) aus Chinon und asymm. m-Xylidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 133). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: 297—300° (unkorr.) (S., S.). Unlöslich in Ligroin (S., S.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (M.).

O ; $\cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$; $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot$; O

2.5-Bis-[2.4.5-trimethyl-anilino]-benzochinon-(1.4), 2.5-Di-pseudocumidino-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Pseudocumidino-benzochinon-(1.4) aus Benzochinon und Pseudocumidin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 134). — Hellrote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 301—303°. Unlöslich in Ligroin.

O
$(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3$
O

2-Anilino-5-α-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben von 2 Mol Anilinochinon mit 1 Mol α-Naphthylamin und wenig Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 120). — Gelbbraunes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 278—280°.

O
$C_6H_5\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_{10}H_7$
O

2-Methylanilino-5-α-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) und 1 Mol α-Naphthylamin in heißem Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 149). — Dunkelbraune Krystalle.

O
$C_6H_5\cdot(CH_3)N\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_{10}H_7$
O

2-Methylanilino-5-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. die Formel der vorangehenden Verbindung. *B.* Aus 2 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) und β-Naphthylamin in heißem Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 149). — Dunkelviolettbraune Krystalle.

2.5-Bis-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin und Benzochinon (Höchster Farbw., D.R.P. 253091; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 253). — Braungelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol allein (H. F., D.R.P. 253091) oder bei Gegenwart von Kondensationsmitteln wie Eisenchlorid (H. F., D.R.P. 253761; *C.* **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 254) eine grünlichbraune krystallisierte Verbindung, die oberhalb 300° schmilzt und sich in Farbstoffe überführen läßt.

O
$C_{10}H_7\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_{10}H_7$
O

2-Methylanilino-5-[2-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit 1 Mol 2-Amino-phenol in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 147). — Braune Krystallblätter.

O
$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$
O

2.5-Bis-[N-methyl-2-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chinon mit 2-Methylamino-phenol in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 158). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig-rotvioletter Farbe.

O
$HO\cdot C_6H_4\cdot(CH_3)N\cdot$ [Ring] $\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$
O

2-Methylanilino-5-[3-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. die Formel der zweitvorangehenden Verbindung. *B.* Beim Kochen von 2 Mol 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit 1 Mol 3-Amino-phenol in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 147). — Braungelbe Krystalle (aus verd. Alkohol).

2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-p-chinon $C_{18}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 142*). *B.* Bei der Spaltung von Phenolblau (S. 26) mit verd. Schwefelsäure (HELLER, *A.* **418**, 267). Aus Chinon und salzsaurem 4-Amino-phenol in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (H., *A.* **418**, 266). Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] (S. 156) (H., *A.* **392**, 28; **418**, 266). — Violette Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 310° (H., *A.* **392**, 28). Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H., *A.* **392**, 28). Löslich in Alkalien mit kirschroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (H., *A.* **418**, 266).

O
$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$
O

2.5-Bis-[4-methylmercapto-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{18}O_2N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid mit Chinon in Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3445). — Grünlichbraunes Krystallpulver (aus Acetylentetrachlorid). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

O
$CH_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ [Ring] $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3$
O

2-p-Toluidino-5-[N-benzochinon-(1.4)-yl-(2)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2-[(4-p-Toluidino-2.5-dioxy-phenyl)-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) (S. 412) durch Erhitzen an der Luft, durch Kochen in Eisessig oder Nitrobenzol oder durch Behandeln mit Eisenchlorid in Alkohol (SUIDA, *A.* **416**, 173). Bei der Oxydation von 2′.5′.2″.5″-Tetraoxy-4′-p-toluidino-4-methyl-triphenylamin mit Eisenchlorid (S., *A.* **416**, 174). — Schwarzviolette Säulen (aus Nitrobenzol). Bleibt bis 400° unverändert. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich mit tiefblauer Farbe in Phenol. — Ist unbeständig gegen Alkalien. Gibt bei der Reduktion 2′.5′.2″.5″-Tetraoxy-4′-p-toluidino-4-methyl-triphenylamin.

Monoacetylverbindung des 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anils $C_{26}H_{22}ON_4 = C_{24}H_{19}N_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-imid-anil (S. 415) mit Essigsäureanhydrid (MAJIMA, AOKI, *B.* **44**, 3084). — Bläulichrote Prismen (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

2.5-Bis-[carbäthoxymethyl-amino]-benzochinon-(1.4), Diäthylester des 2.5-Diglycino-benzochinons-(1.4) $C_{14}H_{18}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinon und Aminoessigsäureäthylester in Alkohol (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 525). — Rote Platten (aus Chloroform oder Alkohol). Wird bei 160° hellrot; F: 215° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Essigester und Toluol, leichter in heißem Pyridin, Acetylentetrachlorid und siedendem Amylalkohol. 1 g löst sich in der Wärme in ca. 270 cm³ Alkohol oder in 80—100 g Chloroform. Löst sich in verd. Natronlauge mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht, in alkoh. Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot. — Wird durch Brom in Chloroform in der Kälte unter Bildung von Glycinäthylester-hydrobromid gespalten.

2.5-Bis-[α-carbäthoxy-äthylamino]-benzochinon-(1.4) $C_{16}H_{22}O_6N_2 = [C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH]_2C_6H_2O_2$. *B.* Aus Chinon und dl-Alaninäthylester in Äther (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 527). — Hellrote Prismen (aus Methanol und Benzol) oder Nadeln (aus Wasser). F: 140° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, zunehmend schwerer in Alkohol, Benzol, Äther und Petroläther. Löst sich in alkoh. Alkali mit violettroter Farbe, die nach einiger Zeit in Braun übergeht.

2.5-Bis-[4-dimethylamino-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{24}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinon und salzsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (HELLER, *A.* **418**, 267). — Bräunlichviolette Krystalle (aus Eisessig oder Toluol). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löst sich mit rötlichgelber Farbe in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure.

N.N′-Bis-[5-(methyl-p-toluidino)-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{34}H_{30}O_4N_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus 2-[Methyl-p-toluidino]-benzochinon-(1.4) und p-Phenylendiamin in heißem Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 155). — Dunkelgrüner Niederschlag. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzigroter Farbe.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot(CH_3)N\cdot C_6H_2O_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2O_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2.5-Bis-[4-acetamino-anilino]-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil] $C_{28}H_{25}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil], S. 157.

2-Methylanilino-5-benzidino-benzochinon-(1.4) $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit Benzidin in Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 152). — Kastanienbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 215—218°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol mit orangebrauner Farbe, leicht in Nitrobenzol mit granatroter Farbe. Löst sich in konz. Salzsäure mit carminroter Farbe. — Reagiert in Eisessig-Lösung mit Chinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

$H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$[Chinonring, O, O]$\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

5-Phenylnitrosamino-2-[4-oxo-cyclohexadienylidenamino]-benzochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{24}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-anil mit einem Überschuß von Natriumnitrit in Eisessig in der Kälte (ISTRATI, MIHAILESCU, *C.* **1912** I, 1554). — Rote Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 209°. — Sehr beständig; wird von Alkalien auch in der Hitze nicht angegriffen. — Löslich in konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure mit roter Farbe. Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion.

$C_6H_5\cdot N(NO)\cdot$[Ring, O, $N\cdot C_6H_5$]$\cdot N:C_6H_4:O$

3-Chlor-5-amino-2-anilino-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-2-anilino-5-acetamino-benzochinon-(1.4) mit alkoh. Alkali (Höchster Farbw., D.R.P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Olivgrünes Pulver. F: 215°. Löslich in Eisessig mit roter Farbe. Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. — Beim Kochen mit p-Phenylendiamin in Eisessig erhält man N.N'-Bis-[6-chlor-5-anilino-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

$H_2N\cdot$[Ring, O, O]$\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot Cl$

3-Chlor-5-amino-2-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-2-β-naphthylamino-5-acetamino-benzochinon-(1.4) mit alkoh. Alkali (Höchster Farbw., D.R.P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Dunkelgrünes Pulver. Löslich in Eisessig mit violettbrauner Farbe. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe. — Liefert beim Kochen mit α-Naphthylamin in Eisessig 3-Chlor-5-α-naphthylamino-2-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau.

$H_2N\cdot$[Ring, O, O]$\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, $\cdot Cl$

3-Chlor-5-α-naphthylamino-2-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{17}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-5-amino-2-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) mit α-Naphthylamin in Eisessig (Höchster Farbw., D.R.P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Braunes Pulver. Löslich in heißem Nitrobenzol. — Färbt Wolle aus der Küpe braun. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

$C_{10}H_7\cdot NH\cdot$[Ring, O, O]$\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, $\cdot Cl$

3-Chlor-2.5-bis-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{17}O_2N_2Cl$, s. die Formel der vorangehenden Verbindung. *B.* Aus 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) und β-Naphthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 253091, 253761; *C.* **1912** II, 1996; **1913** I, 87; *Frdl.* **11**, 253, 254). — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol, besonders leicht in Gegenwart von Aluminiumchlorid, eine Verbindung $C_{52}H_{29}O_4N_4Cl$ [grünglänzende Nadeln; F: oberhalb 300°; löslich in Nitrobenzol und Xylol mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; läßt sich in Farbstoffe überführen].

3-Chlor-2-anilino-5-acetamino-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2-acetamino-benzochinon-(1.4) und Anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Grünblaue Krystalle. F: 275—276°. Löslich in Eisessig und Alkohol mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in alkoh. Alkali ist vorübergehend blau, dann rot. Mit violetter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$[Ring, O, O]$\cdot NH\cdot C_6H_5$, $\cdot Cl$

3-Chlor-2-β-naphthylamino-5-acetamino-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2-acetamino-benzochinon-(1.4) und β-Naphthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Graugrüne Krystalle. F: 240—245°. Löslich in Eisessig mit violetter, in Alkali mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit braungrüner Farbe.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$[Ring, O, O]$\cdot NH\cdot C_{10}H_7$, $\cdot Cl$

N.N'-Bis-[6-chlor-5-anilino-benzochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{30}H_{20}O_4N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-5-amino-2-anilino-benzochinon-(1.4) mit p-Phenylendiamin in Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 292176; *C.* **1916** II, 117; *Frdl.* **13**, 358). — Dunkles Pulver. Löslich in siedendem Nitrobenzol mit braunroter Farbe. — Färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe gelbbraun. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

Cl·C_6O_2(·NH·C_6H_5)·NH·C_6H_4·NH·C_6O_2(·Cl)·NH·C_6H_5

3.6-Dichlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 144*). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kochen ohne Zusatz in Nitrobenzol oder bei Gegenwart von Kupferchlorür in Naphthalin: Höchster Farbw., D. R. P. 255642; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 254. Schwefelhaltige Küpenfarbstoffe[1]) erhält man beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4) mit Schwefel, Alkalisulfiden, Natriumthiosulfat, Kaliumxanthogenat usw. (Höchster Farbw., D. R. P. 263382, 265195, 265196, 270401, 277059, 281520, 281521, 282502, 282503, 288823; *C.* **1913** II, 1185, 1441, 1442; **1914** I, 830; II, 598; **1915** I, 234, 586; **1916** I, 87; *Frdl.* **11**, 257, 258; **12**, 225—229), zweckmäßig unter Druck (H. F., D. R. P. 282501; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 227); zur Anwendung dieser Farbstoffe vgl. a. D. R. P. 281353; *C.* **1915** I, 228; *Frdl.* **12**, 230.

Cl·, ·NH·C_6H_5, C_6H_5·NH·, ·Cl (Benzochinon-Ring mit O, O)

3.6-Dichlor-2.5-bis-[4-chlor-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chloranil und 4-Chlor-anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 282503; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 228). — Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin: H. F.

Cl·, ·NH·C_6H_4Cl, C_6H_4Cl·NH·, ·Cl (Benzochinon-Ring mit O, O)

3.6-Dichlor-2.5-di-p-toluidino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. Formel I. *B.* Aus Chloranil und p-Toluidin (Höchster Farbw., D. R. P. 282502, 282503; *C.* **1915** I, 586; *Frdl.* **12**, 228, 229). Überführung in Küpenfarbstoffe: H. F.

I. Cl·, ·NH·C_6H_4·CH_3, CH_3·C_6H_4·NH·, ·Cl (Benzochinon-Ring mit O, O)

II. Cl·, ·NH·$C_{10}H_7$, $C_{10}H_7$·NH·, ·Cl (Benzochinon-Ring mit O, O)

3.6-Dichlor-2.5-bis-α-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. Formel II. *B.* Aus Chloranil und α-Naphthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 253091; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 253). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: H. F.

3.6-Dichlor-2.5-bis-β-naphthylamino-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{16}O_2N_2Cl_2$, s. Formel II. *B.* Aus Chloranil und β-Naphthylamin beim Kochen in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 253091; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 253). — Gibt beim Kochen mit Nitrobenzol eine Verbindung $C_{26}H_{15}O_2N_2Cl$ (?) [grünglänzende Nadeln; schmilzt oberhalb 300°; unlöslich in Alkohol und Wasser, löslich in heißem Nitrobenzol und Xylol mit violetter Farbe und orangefarbener Fluorescenz, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; läßt sich als Ausgangsmaterial für Farbstoffe verwenden].

3.6-Dichlor-2.5-di-o-anisidino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chloranil und o-Anisidin (Höchster Farbw., D. R. P. 255642; *C.* **1913** I, 480; *Frdl.* **11**, 254). — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol in Gegenwart von Eisenchlorid ein dunkelrotes Krystallpulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, in Xylol mit gelbgrüner Fluorescenz löst.

Cl·, ·NH·C_6H_4·O·CH_3, CH_3·O·C_6H_4·NH·, ·Cl (Benzochinon-Ring mit O, O)

3.6-Dichlor-2.5-di-p-anisidino-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_4N_2Cl_2$, s. die Formel des vorangehenden Artikels. *B.* Aus Chloranil und p-Anisidin (LESSER, D. R. P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282). — Rötliche, metallisch glänzende Nadeln. — Färbt Wolle oder Baumwolle aus der Küpe gelb.

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] FRIES, PENSE, PETERS, *B.* **61**, 1396 Anm. 4.

3.6 - Dichlor - 2.5 - dibenzidino-benzochinon - (1.4) $C_{30}H_{22}O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzidin und Chloranil durch Kochen in Toluol (BRASS, *B.* **46**, 2906). — Nicht einheitlich. Dunkelbraunes Krystallpulver. Zeigt keinen Schmelzpunkt. — Beim Erhitzen sublimiert Chloranil. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braun. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Cl·C_6O_2(·NH·C_6H_4·C_6H_4·NH_2)(·Cl)·NH·C_6H_4·C_6H_4·NH_2

x - Brom - x.x - dianilino - benzochinon - (1.4) [vielleicht 3-Brom-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)] $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_6HO_2Br(NH\cdot C_6H_5)_2$.

a) Präparat von van Erp. *B.* Aus Anilin und 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4) in Alkohol (VAN ERP, *R.* **30**, 289). — Olivenfarbene Nadeln (aus Toluol). Sintert gegen 145°; ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurner Farbe.

b) Präparat von Torrey, Hunter. *B.* Beim Kochen von x.x-Dibrom-x.x-dijod-benzochinon-(1.4) mit Anilin in Toluol, neben 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 709). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

3-Jod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1 oder 4) $C_{24}H_{18}ON_3I$, s. Formel I oder II. *B.* Neben 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4) beim Erwärmen von 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Anilin (TORREY, HUNTER, *Am. Soc.* **34**, 713). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol).

I. C_6H_5·NH·C_6(:N·C_6H_5)(·NH·C_6H_5)(·I)(:O) II. C_6H_5·NH·C_6(:O)(·NH·C_6H_5)(·I)(:N·C_6H_5)

Zersetzt sich bei ca. 225°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurfarben.

3.6 - Dijod - 2.5 - diamino - benzochinon - (1.4) $C_6H_4O_2N_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Jodanil mit alkoh. Ammoniak (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1479). — Braun, amorph. F: 230° (unkorr.; Zers.). Unlöslich in Alkohol, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Benzol. Löslich in kalter Natronlauge.

I·C_6O_2(·NH_2)(·I)·NH_2

3.6 - Dijod - 2.5 - dianilino - benzochinon - (1.4) $C_{18}H_{12}O_2N_2I_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6O_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit Anilin in Alkohol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1480). Neben 3.6-Dijod-5-anilino-2-äthoxy-benzochinon-(1.4) aus 3.6-Dijod-2-äthoxy-5-acetoxy-benzochinon-(1.4) und Anilin in heißem Alkohol (J., B., *Am. Soc.* **36**, 568). — Dunkelbraune Nadeln (aus Toluol). Beginnt sich bei ca. 220° zu zersetzen; F: 240° (unkorr.) (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1480). Schwer löslich in Chloroform, Aceton, Essigester, Benzol, Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff (J., B., *Am. Soc.* **36**, 568). — Gibt beim Erhitzen mit Nitrobenzol oder Anilin 2.5-Dianilino-p-chinon (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1480).

3.6 - Dijod - 2.5 - di - p - toluidino - benzochinon - (1.4) $C_{20}H_{16}O_2N_2I_2 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6O_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dijod-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) mit p-Toluidin in Alkohol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 1480). — Dunkelpurpurfarbene Platten. Zersetzt sich bei 205°. Löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Benzol.

2.6 - Bis - benzamino - benzochinon - (1.4) $C_{20}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von Trimethyl-[4-oxy-3.5-bis-benzamino-phenyl]-ammoniumhydroxyd in heißer verdünnter Salpetersäure (MELDOLA, HOLLELY, *Soc.* **101**, 930). — Dunkelockerfarbene Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 232—233°.

C_6H_5·CO·NH·$C_6H_2O_2$·NH·CO·C_6H_5

2. Aminoderivate des 2-Methyl-benzochinons-(1.4) $C_7H_6O_2 = CH_3\cdot C_6H_3O_2$.

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{13}ON_3$ (Formel I), s. S. 145.

I. $HN:\langle\rangle(CH_3)(NH_2):N\cdot\langle\rangle\cdot OH$ II. $HN:\langle\rangle(CH_3)(NH_2):N\cdot\langle\rangle(Cl)\cdot OH$

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[3-chlor-4-oxy-anil]-(4) $C_{13}H_{12}ON_3Cl$ (Formel II), s. S. 181.

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-anilino-anil]-(4) $C_{19}H_{18}N_4$ (Formel III), s. S. 40.

III. $HN:\langle\rangle(CH_3)(NH_2):N\cdot\langle\rangle\cdot NH\cdot C_6H_5$ IV. $HN:\langle\rangle(CH_3)(NH_2):N\cdot\langle\rangle\cdot NH\cdot\langle\rangle\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4) $C_{21}H_{21}ON_5$ (Formel IV), s. S. 40.

5-Methylanilino-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Methylanilino-toluchinon $C_{14}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und Methylanilin in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung oder bei kurzem Kochen in Alkohol (H. Suida, W. Suida, *A.* **416**, 160). — Dunkelrote Nadeln. F: 110—112°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

CH_3; $O:\langle\rangle:O$; $N(CH_3)\cdot C_6H_5$

5-[N-Methyl-2-chlor-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-[N-Methyl-2-chlor-anilino]-toluchinon $C_{14}H_{12}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und N-Methyl-2-chlor-anilin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Teutscher, *A.* **416**, 198). — Himbeerrote Blättchen. F: 146° (teilweise Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst violettrot und wird nach einigen Minuten dunkelkirschrot.

CH_3; $O:\langle\rangle:O$; $N(CH_3)\cdot C_6H_4Cl$

5-[N-Methyl-4-chlor-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-[N-Methyl-4-chlor-anilino]-toluchinon $C_{14}H_{12}O_2NCl$, s. die Formel im vorangehenden Artikel. *B.* Aus Toluchinon und N-Methyl-4-chlor-anilin entsteht in wäßriger, schwach essigsaurer Lösung die niedrigerschmelzende, in alkoh. Lösung die höherschmelzende Form (Teutscher, *A.* **416**, 197). — Hellbraunrote Blättchen (aus Wasser); F: 156°. Dunkelrote Nadeln (aus 50%igem Alkohol + wenig Eisessig); F: 184° (Zers.). Die niedrigerschmelzende Form geht beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in die höherschmelzende über. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Ziemlich schwer löslich in konz. Salzsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst purpurrot und wird nach kurzer Zeit braunschwarz.

5-p-Toluidino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-p-tolylimid-(1), 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) $C_{21}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 148*). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald rötlich und auf Zusatz von Wasser tief orangegelb wird unter Bildung von 3-p-Toluidino-2.7-dimethyl-phenoxazin (Börnstein, *B.* **34**, 1283; **43**, 2382).

CH_3; $O:\langle\rangle:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

5-p-Toluidino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel (*S. 148*). *B.* Zur Bildung bei der Oxydation von p-Toluidin vgl. Börnstein, *B.* **43**, 2382.

CH_3; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:\langle\rangle:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

6-Chlor-5-amino-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-5-amino-toluchinon $C_7H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem 3-Chlor-4.5-diamino-2-oxy-toluol mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (Zincke, Schürmann, *A.* **417**, 253). — Dunkelrote Nädelchen. F: ca. 142°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit orangeroter Farbe, schwerer in kaltem Wasser. Löslich in Salzsäure mit bläulichroter Farbe.

CH_3; $O:\langle\rangle:O$; $\cdot Cl$; NH_2

6-Chlor-5-amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(4), 6-Chlor-5-amino-toluchinon-imid-(4) $C_7H_7ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-Chlor-4.5-diamino-2-oxy-toluol mit Luft in alkal. Lösung (ZINCKE, SCHÜRMANN, *A.* **417**, 252). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich gegen 160°; F: 175—177° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig mit roter Farbe. Löslich in alkoh. Alkali mit kirschroter Farbe. — Liefert mit Zinnchlorür das Ausgangsmaterial zurück. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau. — Hydrochlorid. Rote Blättchen.

[Formel: Ring mit CH_3; :O; Cl; NH_2; HN:]

3.6-Dianilino-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dianilino-toluchinon $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. Formel I *(S. 150)*. *B.* Bei Einw. von Luft auf eine wäßr. Lösung von Toluhydrochinon und Anilin (MÖRNER, *H.* **69**, 364). — F: 236°.

I. CH_3; $C_6H_5 \cdot NH \cdot$ [Ring] :O; O: [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_5$

II. CH_3; $C_6H_5 \cdot NH \cdot$ [Ring] :O; $HO \cdot C_6H_4 \cdot N$: [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_5$

3.6-Dianilino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(4), 3.6-Dianilino-toluchinon-[4-oxy-anil]-(4) $C_{25}H_{21}O_2N_3$, Formel II. Vgl. 6-[4-Oxy-anilino]-3-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-dianil, S. 216.

3.6-Di-p-toluidino-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Di-p-toluidino-toluchinon $C_{21}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 150)*. *B.* Bei Einw. von Luft auf eine wäßr. Lösung von Toluhydrochinon und p-Toluidin (MÖRNER, *H.* **69**, 364). — F: 240°.

[Formel: CH_3; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] :O; O: [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

3.6-Di-p-toluidino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-[4-oxy-anil]-(1), 3.6-Di-p-toluidino-toluchinon-[4-oxy-anil]-(1) $C_{27}H_{25}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 144.

[Formel: CH_3; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] $:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$; O: [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

3.6-Bis-[4-oxy-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Bis-[4-oxy-anilino]-toluchinon $C_{19}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und 4-Amino-phenol-hydrochlorid in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (HELLER, *A.* **418**, 267). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

[Formel: CH_3; $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$ [Ring] :O; O: [Ring] $\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$]

3.6-Bis-[carbäthoxymethyl-amino]-2-methyl-benzochinon-(1.4), Diäthylester des 3.6-Diglycino-toluchinons $C_{15}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon und Aminoessigsäureäthylester in Alkohol (E. FISCHER, SCHRADER, *B.* **43**, 528). — Rote Nädelchen (aus Wasser). Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 162° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser. Gibt mit alkoh. Alkali eine unbeständige dunkelviolette Färbung.

[Formel: CH_3; $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot$ [Ring] :O; O: [Ring] $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$]

c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aminoderivat des Phenylglyoxals $C_8H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO$.

[2-(p-Toluolsulfonyl-methyl-amino)-benzoyl]-methionsäure-bis-äthylanilid $C_{32}H_{33}O_7N_3S_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH[SO_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäurechlorid und der Natrium-Verbindung des Methionsäure-bis-äthylanilids in Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHROETER, *A.* **418**, 241). — Gelbliches Pulver. Sintert bei 65°. F: 72—73°.

2. Aminoderivate des ms-Benzyl-acetylacetons $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

ms-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetylaceton $C_{15}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Acetylaceton, Benzaldehyd und

Urethan in Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* 41 II, 87). — Bitter, adstringierend schmeckendes Krystallpulver (aus Benzol). F: 101° (B., SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Wasser (B., SCH.). — Liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin in verd. Alkohol je nach den Bedingungen ein Monoxim (s. u.) oder 3.5-Dimethyl-4-[α-carbäthoxyamino-benzyl]-isoxazol (Syst. No. 4342) (B., *G.* 42 II, 501). Das Monophenylhydrazon schmilzt bei 149—150° (geringe Zers.) (B.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (B., SCH.).

Monoxim $C_{15}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in wenig verd. Alkohol (BIANCHI, *G.* 42 II, 501). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 175° (Zers.). Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Geht bei längerem Aufbewahren in 3.5-Dimethyl-4-[α-carbäthoxyamino-benzyl]-isoxazol (Syst. No. 4342) über. Wird beim Kochen mit Säuren gespalten.

d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Aminoderivate des 1.3-Dioxo-hydrindens $C_9H_6O_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH_2$.

2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden $C_9H_7O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1.3-Dioxo-2-oximino-hydrinden mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1488). — Nicht rein erhalten. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Chloroform. — Wird an der Luft schnell braun, dann blau und geht dabei in das Ammoniumsalz des 2-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)-amino]-1.3-dioxo-hydrindens über. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung bei gelinder Wärme.

2-Benzalamino-1.3-dioxo-hydrinden $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden und Benzaldehyd (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1489). — Orangefarbene Nadeln. F: 196° (Zers.) (R.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol (R.). Absorptionsspektrum in Eisessig: PURVIS, *Soc.* 99, 1957. — Wird beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol schnell in die Ausgangsmaterialien gespalten (R.).

2-Salicylalamino-1.3-dioxo-hydrinden $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden und Salicylaldehyd (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1490). — Orangefarbene Krystalle. F: 248—249° (Zers.).

2-Anisalamino-1.3-dioxo-hydrinden $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden und Anisaldehyd (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1490). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216° (Zers.) (R.). Schwer löslich in Alkohol (R.). Absorptionsspektrum in Eisessig: PURVIS, *Soc.* 99, 1957. — Wird durch heißes Wasser und heißen Alkohol zerlegt (R.).

2-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)-amino]-1.3-dioxo-hydrinden $C_{18}H_9O_4N = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot N:C{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Umsetzung von Triketohydrindenhydrat mit α-Amino-carbonsäuren (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1491), beim Behandeln von Hydrindantin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 631) mit Ammoniumcarbonat (R.) oder bei der Oxydation von 2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden durch Luft (R., *Soc.* 99, 1489). — Rotes Pulver. Absorptionsspektrum der freien Verbindung und des Ammoniumsalzes in Eisessig: PURVIS, *Soc.* 99, 1958. — Wird durch Mineralsäuren und Kalilauge zersetzt (R.). — $C_{18}H_9O_4N + NH_3$. Metallglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit intensiv blauer Farbe (R.).

2-[4-Dimethylamino-benzalamino]-1.3-dioxo-hydrinden $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-1.3-dioxo-hydrinden und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* 99, 1490). — Himbeerrote Nadeln (aus Eisessig). F: 239° (Zers.) (R.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (R.). Absorptionsspektrum in Eisessig: PURVIS, *Soc.* 99, 1957.

2. Aminoderivate des 2.3-Dioxo-1-methyl-hydrindens $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4<\frac{CH(CH_3)}{CO}>CO$.

5-Acetamino-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\frac{CH(CH_3)}{CO}>C:N\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 6-Acetamino-3-methyl-hydrindon-(1) mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure bei 60° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1281). — Zersetzt sich oberhalb 220°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther.

5-Benzamino-2.3-dioxo-1-methyl-hydrinden $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\frac{CH(CH_3)}{CO}>CO$. *B.* Beim Behandeln der nachfolgenden Verbindung mit Formaldehyd und Salzsäure auf dem Wasserbad (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1282). — Rotbraunes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 133—135°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Das Bis-phenylhydrazon schmilzt bei 166—170°.

5-Benzamino-3-oxo-2-oximino-1-methyl-hydrinden $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3<\frac{CH(CH_3)}{CO}>C:N\cdot OH$. *B.* Bei Einw. von Amylnitrit und Salzsäure auf 6-Benzamino-3-methyl-hydrindon-(1) in Alkohol bei 60° (v. BRAUN, HEIDER, *B.* **49**, 1281). — F: 229° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther.

3. Aminoderivat des ms-Cinnamyl-acetylacetons $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$.

ms-[α-Carbäthoxyamino-cinnamyl]-acetylaceton $C_{17}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylaceton, Urethan und Zimtaldehyd bei Gegenwart von wenig konz. Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* **41** II, 89). — Zimtartig riechendes, bitter schmeckendes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol in der Wärme, ziemlich schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Wasser und Ligroin. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung.

e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate des Naphthochinons-(1.2)*** $C_{10}H_6O_2$.

3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4<\frac{CO\cdot CO}{CH:C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}$ (*S. 155*). Gibt mit 2-Amino-diphenylamin in Alkohol + konz. Schwefelsäure Farbsalze

I. [Strukturformel: HO, C_6H_5, N, N, $CH_3\cdot CO\cdot HN$] II. [Strukturformel: N, N, $CH_3\cdot CO\cdot HN$, OH, C_6H_5]

des 9-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenazoniumhydroxyds und des 10-Phenyl-4-acetamino-1.2-benzo-phenazoniumhydroxyds (Formeln I und II; Syst. No. 3722) (KEHRMANN, CORDONE, *B.* **46**, 2975).

4-Amino-naphthochinon-(1.2) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\frac{CO\text{——}CO}{C(NH_2):CH}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 636).

4-Anilino-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\frac{CO\text{————}CO}{C(NH\cdot C_6H_5):CH}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 188).

4-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{11}O_3N$ (Formel I), s. S. 145.

4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-4-acetamino-naphthol-(1)** $C_{12}H_{10}O_3N_2$, s. Formel II bezw. III *(S. 157)*. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 g 4-Acetamino-naphthol-(1) in der berechneten Menge verd. Natronlauge mit 1 g

I. (O, :O; $NH\cdot C_6H_4\cdot OH$) II. (O, $:N\cdot OH$; $NH\cdot CO\cdot CH_3$) III. (OH, $\cdot NO$; $NH\cdot CO\cdot CH_3$)

Natriumnitrit und 3 cm^3 Eisessig bei 0^0 (KEHRMANN, KISSINE, *B.* **47**, 3098). — Braungelbe Krystalle (aus Methanol). Zersetzt sich gegen 190^0, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe. — Gibt mit Kobaltsalzen einen violetten Lack.

2. *Aminoderivate des Naphthochinons-(1.4)* $C_{10}H_6O_2$.

2-Amino-naphthochinon-(1.4) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH_2\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ *(S. 161)*. *B.* Neben 4-Amino-naphthochinon-(1.2) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 636) beim Verseifen von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit Natriumacetat-Lösung (MILLER, Ж. **45**, 602; *C.* **1913** II, 2128). — F: 204^0 (M., Ж. **42**, 1434; *C.* **1911** II, 1216). In 1 l Wasser lösen sich bei 25^0 0,084 g (M., Ж. **42**, 1435; *C.* **1911** II, 1216). Löslichkeit in verd. Kalilauge: M.

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)** $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}C\cdot NH_2\\ C(:NH)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{——}C:NH\\ C(NH_2):CH\end{matrix}$ („Diimido-naphthol") *(S. 161)*. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Diamino-1-p-toluidino-naphthalin mit Natriumnitrit, Äthylnitrit oder Amylnitrit in Gegenwart von Salzsäure in Methanol, Alkohol oder Ameisensäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **103**, 74). Bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Mo., Mi., *Soc.* **103**, 75). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol oder absol. Alkohol). Zersetzt sich bei 167^0 (Mo., Mi.). — Läßt sich nicht diazotieren (Mo., Mi.). Das Hydrochlorid wird durch Wasser nur in verd. Lösung und beim Erwärmen hydrolysiert; Geschwindigkeit der Hydrolyse des Hydrochlorids durch verd. Ammoniak zwischen 25^0 und 85^0 und relative Ausbeuten an 2-Amino-naphthochinon-(1.4) und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4): MILLER, Ж. **42**, 1429, 1439; *C.* **1911** I, 1216. Das aus Wasser oder verd. Salzsäure umkrystallisierte Hydrochlorid liefert beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad 2-Amino-naphthochinon-(1.4) und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) sowie geringe Mengen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und einem blauen Farbstoff; bei der Einw. von heißem Wasser auf das aus Alkohol umkrystallisierte Hydrochlorid oder bei der Einw. von heißer Natriumacetat-Lösung auf das aus Salzsäure umkrystallisierte Hydrochlorid entsteht außerdem eine Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ (s. u.) (MIL., Ж. **45**, 581; *C.* **1913 II, 2128**). Hydrolyse des Hydrochlorids in sehr verd. Salzsäure: MIL., Ж. **45**, 593. Wasserfreies Hydrochlorid liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (S. 432) (MIL., Ж. **45**, 1481; *C.* **1914** I, 791). Das Hydrochlorid gibt mit o-Toluidin in essigsaurer Lösung 2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4), in alkoh. Lösung außerdem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4); analog verläuft die Umsetzung mit anderen Aminen (MIL., SMIRNOW, Ж. **41**, 1420; *C.* **1910** I, 926). — $C_{10}H_8ON_2+HCl$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure) oder Blättchen (aus Aceton) (Mo., Mi.; MIL., Ж. **42**, 1426; *C.* **1911** I, 1216). Leicht löslich in Wasser (Mo., Mi.). — $C_{10}H_8ON_2+HCl+0,5H_2O$. Rote Täfelchen. Verliert über konz. Schwefelsäure kein Wasser (MIL., Ж. **42**, 1427; *C.* **1911** I, 1216). — $C_{10}H_8ON_2+HCl+2H_2O$. Schwarzrote Prismen (aus Wasser), rotbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). Verliert über konz. Schwefelsäure 1,5 H_2O (MIL., Ж. **42**, 1428; *C.* **1911** I, 1216). Die Löslichkeit des aus Alkohol und des aus Wasser umkrystallisierten Salzes in $50^0/_0$igem Alkohol ist verschieden (MIL., Ж. **45**, 580; *C.* **1913** II, 2128). — $2C_{10}H_8ON_2+H_2SO_4+4H_2O$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (MIL., Ж. **45**, 605; *C.* **1913** II, 2128). — Neutrales Acetat $C_{10}H_8ON_2+C_2H_4O_2+aq$. Rotes Pulver. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ (s. u.) (MIL., Ж. **45**, 606; *C.* **1913** II, 2128). — Saures Acetat $C_{10}H_8ON_2+2C_2H_4O_2$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (MIL., Ж. **45**, 606; *C.* **1913** II, 2128).

Verbindung $C_{10}H_7O_2N$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Hydrolyse des aus Alkohol umkrystallisierten Hydrochlorids des 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imids-(4) durch heißes Wasser oder des aus Salzsäure umkrystallisierten Hydrochlorids durch heiße Natriumacetat-Lösung (MILLER, Ж. **45**, 581, 591; *C.* **1913** II, 2128). Bei der Hydrolyse des neutralen

Acetats des 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imids-(4) (Mil.). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O. 1 l Wasser löst bei 94° 0,915 g. Löslichkeit in Ammoniumchlorid-Lösung: M.

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C(NH\cdot C_6H_5):CH\end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) und Anilin in kaltem Alkohol, neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Miller, Smirnow, Ж. 41, 1420; *C.* 1910 I, 926). Durch Einw. von Salzsäure auf 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (M., Ж. 45, 1487; *C.* 1914 I, 791). — Braune Prismen oder rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121° (M., Sm.; M.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-o-tolylimid-(4) bezw. 4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) und o-Toluidin in kaltem Alkohol, neben 2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-o-tolylimid-(4) (Miller, Smirnow, Ж. 41, 1421; *C.* 1910 I, 926). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°.

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-m-tolylimid-(4) bezw. 4-m-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110° (M., Sm.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-p-tolylimid-(4) bezw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122,5° (M., Sm.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-[3.4-dimethyl-anil]-(4) bezw. 4-[asymm.-o-Xylidino]-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\end{matrix}$. Rote Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144° (M., Sm.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-[2.4-dimethyl-anil]-(4) bezw. 4-[asymm.-m-Xylidino]-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\end{matrix}$. Hellrote Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160° (M., Sm.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-[2.5-dimethyl-anil]-(4) bezw. 4-[p-Xylidino]-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\end{matrix}$. Braunrote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 153° (M., Sm.).

2-Amino-naphthochinon-(1.4)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(4) bezw. 4-Pseudocumidino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH_2\\ C[:N\cdot C_6H_2(CH_3)_3]\cdot CH\end{matrix}$ bezw $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:NH\\ C[NH\cdot C_6H_2(CH_3)_3]:CH\end{matrix}$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155° (M., Sm.).

2-Anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ *(S. 162). B.* Neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) aus 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) und Anilin (Miller, Ж. 43, 448; *C.* 1911 II, 283). Beim Behandeln von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit alkoh. Salzsäure bei 150° (Brömme, *B.* 21, 395) oder von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-(4) mit verd. Salzsäure bei 25° (Pesci, *G.* 46 I, 117). —

Rubinrote Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 190° (P.), 191,5° (M.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform (P.). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei —12° N.N'-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-benzidin (BRASS, *B.* **45**, 2529; **46**, 2912). — Färbt Wolle und Baumwolle aus der Küpe rot (LESSER, D.R.P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282).

2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4Br}_{CO\cdot CH}$ (*S. 163*). Beim Erhitzen von α-Naphthochinon und 4-Brom-anilin in Alkohol in Gegenwart von Cerochlorid unter Durchleiten von Luft (Höchster Farbw., D.R.P. 262180; *C.* **1913** II, 397; *Frdl.* **11**, 252). — Färbt Wolle aus der Küpe rot

2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot C_6H_5}_{C(NH\cdot C_6H_5):CH}$ (*S. 163*). *B.* Aus 4-Äthoxy-naphthochinon-(1.2) oder 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) und Anilin (MILLER, Ж. **43**, 448; *C.* **1911** II, 283). — F: 179,5°. — Additionelle Verbindungen mit 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) s. bei diesem, S. 432.

2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-[4-dimethylamino-anil]-(4) bezw. 4-[4-Dimethylamino-anilino]-naphthochinon-(1.2)-anil-(2) $C_{24}H_{21}ON_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{C[:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot C_6H_5}_{C[NH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]:CH}$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Naphthochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil] (S. 26) mit Anilin in Eisessig (PESCI, *G.* **46** I, 115). — Violettbraune Rhomboeder und Nadeln (aus Aceton), Blättchen (aus Benzol). F: 196—197°. Leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin und kaltem Aceton. Die Lösungen sind veilchenblau. — Liefert bei Einw. von verd. Salzsäure bei 25° 2-Anilino-naphthochinon-(1.4), bei Siedetemperatur N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin, Anilin und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4). — $C_{24}H_{21}ON_3 + 2HCl$. Kantharidenfarbene Blättchen (aus Aceton). Die Lösung in Wasser ist rot, die Lösung in Alkohol rotviolett.

2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil bezw. 4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-dianil $C_{28}H_{21}N_3 = C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C:N\cdot C_6H_5}_{C(NH\cdot C_6H_5):CH}$ (*S. 165*).

*S. 165, Zeile 23—24 v. o. statt „4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) in Phenol auf 120—150° (*O. FI., H., *A.* **272**, *334, 339, 346)" lies „4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit 1 Tl. salzsaurem α-Naphthylamin und 10 Tln. Anilin (*O. FI., H., *A.* **272**, *331, 334, 346)".*

2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-o-tolylimid-(4) bezw. 4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-o-tolylimid-(2) $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH}$. *B.* Neben 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-o-tolylimid-(4) aus salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) und o-Toluidin in Alkohol (MILLER, SMIRNOW, Ж. **41**, 1421; *C.* **1910** I, 926). — Orangerote Prismen oder Nadeln. F: 123,5°.

2-m-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-m-tolylimid-(4) bezw. 4-m-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-m-tolylimid-(2) $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{C(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3):CH}$. Rote Nadeln. F: 147° (M., SM.).

2-[asymm.-o-Xylidino]-naphthochinon-(1.4)-[3.4-dimethyl-anil]-(4) bezw. 4-[asymm.-o-Xylidino]-naphthochinon-(1.2)-[3.4-dimethyl-anil]-(2) $C_{26}H_{24}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2}_{C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2}_{C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH}$. Braunrote Prismen oder Nadeln. F: 184° (M., SM.).

2-[asymm.-m-Xylidino]-naphthochinon-(1.4)-[2.4-dimethyl-anil]-(4) bezw. **4-[asymm.-m-Xylidino]-naphthochinon-(1.2)-[2.4-dimethyl-anil]-(2)** $C_{26}H_{24}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——C:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\end{matrix}$. Braunrote Prismen. F: 154° (?) (M., SM.).

2-p-Xylidino-naphthochinon-(1.4)-[2.5-dimethyl-anil]-(4) bezw. **4-p-Xylidino-naphthochinon-(1.2)-[2.5-dimethyl-anil]-(2)** $C_{26}H_{24}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO——C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ C[:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2]\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——C:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ C[NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2]:CH\end{matrix}$. Braunrote Prismen oder Nadeln. F: 114° (?) (M., SM.).

2-p-Diphenylylamino-naphthochinon-(1.4) $C_{22}H_{15}O_2N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Naphthochinon mit 4-Amino-diphenyl in Alkohol (PUMMERER, BRASS, *B.* 44, 1653). — Rote Nadeln. F: 215°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Färbt Baumwolle aus der Küpe scharlachrot. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

2-[2-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ CO—CH\end{matrix}$ *(S. 166)*. *B.* Aus 2 Mol α-Naphthochinon und 1 Mol o-Amino-phenol in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 387). — Dunkelviolette, fast schwarze Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Nitrobenzol und Pyridin, schwerer in Äther, Benzol und Essigester. Löslich in Salzsäure mit roter, in verd. Alkali mit grüngelber, in alkoh. Alkali mit blauer, in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösung mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

2-o-Anisidino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und o-Anisidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 389). — Dunkelrote Nadeln. F: 146°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unlöslich in verd. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe.

2-o-Phenetidino-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{15}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und o-Phenetidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 389). — Hellrote Nadeln. F: 152°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-[3-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Aus 2 Mol α-Naphthochinon und 1 Mol 3-Amino-phenol in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 384). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Essigester und Pyridin mit roter Farbe, schwerer löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löslich in Kalilauge, Ammoniak und Ammoniumcarbonat-Lösung mit blauer, in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

2-m-Anisidino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und m-Anisidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 385). — Hellrote Nadeln. F: 172°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform mit blutroter, in Benzol und Essigester mit orangeroter, in Äther und Pyridin mit hellgelber Farbe. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit rotvioletter, in Salzsäure mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

2-m-Phenetidino-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{15}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO—C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\ CO—CH\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und m-Phenetidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 386). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

2-[3-Benzoyloxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{23}H_{15}O_4N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-[3-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) mit Benzoylchlorid und Pyridin (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 386). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 208°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther und Pyridin. Löslich in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe.

2-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{11}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus 2 Mol α-Naphthochinon und 1 Mol 4-Amino-phenol in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 372). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 225°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Nitrobenzol, leicht in Eisessig, Essigester und Pyridin. Löslich in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten mit blauer, in konz. Säuren mit kirschroter Farbe.

2-p-Anisidino-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und p-Anisidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 378). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Ziemlich leicht löslich mit roter Farbe in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Petroläther. Unlöslich in wäßr. Alkalien; löslich in alkoh. Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Löslich in konz. Säuren mit kirschroter Farbe.

2-p-Phenetidino-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{15}O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus 2 Mol α-Naphthochinon und 1 Mol p-Phenetidin in siedendem Alkohol (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 379; LESSER, D.R.P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 264° (GR.). Löslich in alkoh. Kalilauge mit rotvioletter Farbe (GR.). — Färbt Wolle und Baumwolle aus der Küpe violettrot (L.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot (GR.).

2-[4-Benzoyloxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{23}H_{15}O_4N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) mit Benzoylchlorid und Pyridin (GROSSMANN, *J. pr.* [2] **92**, 383). — Rote Stäbchen (aus Eisessig). F: 210°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther, Pyridin und Essigester, ziemlich leicht in Eisessig mit roter Farbe, löslich in Aceton, Benzol und Nitrobenzol mit hellgelber Farbe. Unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Alkali mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

2-[4-Methylmercapto-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{13}O_2NS$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CH_3\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α-Naphthochinon mit Methyl-[4-amino-phenyl]-sulfid in Alkohol (ZINCKE, JÖRG, *B.* **43**, 3445). In geringer Menge beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-methylmercapto-anil]-(4) (S. 202) mit Eisessig auf 120—130° (Z., J., *B.* **43**, 3446). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 164—165°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Unlöslich in wäßr. Alkali, löslich in alkoh. Alkali mit tiefvioletter Farbe. — Beim Kochen mit Alkali entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefviolett.

2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\CO-\overset{\|}{C}H\end{matrix}$ *(S. 167)*. *B.* Neben 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) beim Kochen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) mit verd. Alkohol (MILLER, Ж. **45**, 1483; *C.* **1914** I, 791). Beim Kochen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Eisessig (M., Ж. **45**, 1486; *C.* **1914** I, 791). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 202°.

2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bezw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-acetimid-(2)** $C_{18}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\C(:N\cdot C_6H_5)\cdot\overset{\|}{C}H\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-C:N\cdot CO\cdot CH_3\\C(NH\cdot C_6H_5):\overset{|}{C}H\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) und Anilin in Alkohol + Eisessig, neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (MILLER, Ж. **45**, 1486; *C.* **1914** I, 791). — Gelbrote Nadeln oder rote Tafeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 185°. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4), beim Aufbewahren der salzsauren Lösung außerdem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4). —

$2C_{16}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln (M., Ж. 45, 1486; *C.* 1914 I, 791). — Verbindungen mit 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 429): $2C_{16}H_{14}O_2N_2 + C_{22}H_{16}ON_2$. F: 170—171° (M., Ж. 45, 1488; *C.* 1914 I, 791). — $5C_{16}H_{14}O_2N_2 + 3C_{22}H_{16}ON_2$. F: 147—148° (M.).

2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bezw. **4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-acetimid-(2)** $C_{14}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3}_{C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot CO\cdot CH_3}_{C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH}$. *B.* Man erwärmt das wasserfreie Hydrochlorid des 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imids-(4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 50° (MILLER, Ж. 45, 1481; *C.* 1914 I, 791). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit verd. Alkohol 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4). Liefert mit Anilin in Alkohol + Eisessig 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) und 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4). — Verbindung mit 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{12}O_3N_2 + C_{12}H_9O_3N$. Krystalle (aus Benzol). F: 178° (MILLER, Ж. 45, 1482; *C.* 1914 I, 791; vgl. MEERSON, *B.* 21, 1199).

2-[N-Acetyl-p-phenetidino]-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{17}O_4N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{CO-CH}$. *B.* Beim Behandeln von 2-p-Phenetidino-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 382). — Himbeerrotes Krystallpulver. F: 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig. Löslich in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe.

2-[N-Acetyl-4-acetoxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{15}O_5N$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}_{CO-CH}$. *B.* Beim Behandeln von 2-[4-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (GROSSMANN, *J. pr.* [2] 92, 380). — Ziegelrote mikroskopische Nadeln. F: 170°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äther, mit hellgelber Farbe löslich in Aceton und Essigester, mit orangeroter Farbe in Eisessig und Chloroform. Löst sich mit blauer Farbe in alkoh. Kalilauge, mit kirschroter Farbe in konz. Mineralsäuren.

2-[4-Amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{CO-CH}$ (*S. 168*). *B.* Beim Behandeln von 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung und Durchleiten von Luft durch die Reaktionsflüssigkeit (PUMMERER, BRASS, *B.* 44, 1652). — Schwarzviolette Prismen (aus Xylol). Schmilzt unscharf bei ca. 214°. Sehr leicht löslich in Alkohol (violettrot) und Chloroform (rot), schwerer in Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist safraninrot.

N.N'-Bis-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin $C_{26}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C-CO}_{CO-CH\qquad\qquad HC-CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 2 Mol α-Naphthochinon mit 1 Mol p-Phenylendiamin in Eisessig (PUMMERER, BRASS, *B.* 44, 1653). — Braunviolettes Krystallpulver. F: ca. 250°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig und Benzol. — Die rote Lösung in Xylol hellt sich beim Kochen in Gegenwart von Bleidioxyd und Eisessig auf und wird auf Zusatz eines Reduktionsmittels wieder rot. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braunviolett. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

N-[4-Amino-phenyl]-N'-{4-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-phenyl}-harnstoff $C_{23}H_{18}O_3N_4$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{CO-CH}$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthochinon mit N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-harnstoff in Eisessig (PUMMERER, BRASS, *B.* 44, 1655). — Dunkelrot. Zersetzt sich bei 348°. Sehr wenig löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe, schwer in den üblichen Lösungsmitteln auch in der Wärme. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

2-Benzidino-naphthochinon-(1.4), N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-benzidin $C_{22}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{CO-CH}$. *B.* Aus α-Naphthochinon und Benzidin in Alkohol (PUMMERER, BRASS, *B.* 44, 1654). — Braune Nadeln. F: 259°. Sehr leicht löslich

in heißem Nitrobenzol mit carminroter Farbe und in Eisessig, löslich in Benzol und Xylol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — Die Salze sind scharlachrot.

N.N′ - Bis - [naphthochinon - (1.4) - yl - (2)] - benzidin $C_{32}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C-CO\\ CO-CH \qquad\qquad\qquad\quad HC-CO\end{array}\right\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei —12° (Brass, *B.* **45**, 2529; **46**, 2912). — Schwer löslich in Xylol, sehr leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin (Br., *B.* **46**, 2912). — Färbt Baumwolle aus der Küpe braunviolett. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe.

N - [Naphthochinon - (1.4) - yl - (2)] - N′ - acetyl - benzidin $C_{24}H_{18}O_3N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Beim Behandeln von 2-Benzidino-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid in heißem Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1654). — Violette Krystalle. F: 329° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus der Küpe blaurot. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

N - [Naphthochinon - (1.4) - yl - (2)] - 3.3′ - dichlor - benzidin $C_{22}H_{14}O_2N_2Cl_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Aus α-Naphthochinon und 3.3′-Dichlor-benzidin in Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1655). — F: 237°. Löst sich ziemlich leicht in Chloroform und Xylol in der Wärme, schwer in Äther und Alkohol mit gelbroter Farbe, löslich in Eisessig mit blauroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe bräunlichrot. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-N′-acetyl-3.3′-dichlor-benzidin $C_{24}H_{16}O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid in Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1655). — Hellbraune mikroskopische Tafeln. F: 264°. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelblichrot.

N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-N′-benzoyl-3.3′-dichlor-benzidin $C_{29}H_{18}O_3N_2Cl_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Beim Kochen von N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-3.3′-dichlor-benzidin mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1655). — Kupferglänzende mikroskopische Tafeln. F: 302°. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelblichrot.

4-Amino-4′-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-diphenylmethan $C_{23}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von α-Naphthochinon mit 4.4′-Diamino-diphenylmethan in Alkohol (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1656). — Rote Krystalle (aus Xylol). F: 182°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Xylol. — Färbt Baumwolle aus der Küpe hellrot.

N - [Naphthochinon - (1.4) - yl - (2)] - o - tolidin $C_{24}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Aus α-Naphthochinon und o-Tolidin in Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1654). — Dunkelviolettes Pulver. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotbraun.

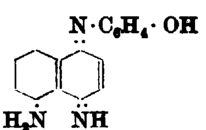
N - [Naphthochinon - (1.4) - yl - (2)] - N′ - acetyl - o - tolidin $C_{26}H_{22}O_3N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid in Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1654). — Rubinrote Prismen (aus Toluol). F: 233°. In der Wärme leicht löslich in Chloroform und Toluol, schwer in Alkohol. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rosa. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

4 - Amino - 4′ - [naphthochinon - (1.4) - yl - (2) - amino] - benzophenon $C_{23}H_{16}O_3N_2$ = $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2\\ CO-CH\end{array}\right.$. *B.* Aus α-Naphthochinon und 4.4′-Diamino-benzophenon in Eisessig (Pummerer, Brass, *B.* **44**, 1656). — Ziegelrote Prismen (aus Alkohol). — Färbt Baumwolle aus der Küpe orange.

3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_5}_{CO-CCl}$ (S. 168). Gibt beim Behandeln mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei —8° N.N'-Bis-[3-chlor-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-benzidin (BRASS, *B.* 45, 2531).

N.N'-Bis-[3-chlor-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-benzidin $C_{32}H_{18}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4\langle{}^{CO-C\cdot NH\cdot C_6H_4-}_{CO-CCl}]_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei —8° (BRASS, *B.* 45, 2531). — Mikroskopische granatrote Prismen und Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 325° (Zers.). Unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in heißem Benzol. — Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali bei 200° Benzidin. — Färbt Baumwolle aus der Küpe rotviolett. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

5-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-[4-oxy-anil]-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, siehe nebenstehende Formel. Vgl. S. 145.



f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivate des Perinaphthindandions-(1.3) $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH_2$.

2-Amino-perinaphthindandion-(1.3) $C_{13}H_9O_2N = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Amino-oxy-oxo-perinaphthinden $C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{C(OH)}\rangle C\cdot NH_2$ (S. 491).

Phenyl-bis-[1.3-dioxo-perinaphthindanyl-(2)]-amin $C_{32}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-1.3-dioxo-2-anilino-perinaphthindan (Ergw. Bd. XI/XII, S. 184) in Xylol (ERRERA, SORGÈS, *G.* 43 II, 627). — Braunrote Nadeln (aus Xylol). Zersetzt sich gegen 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Xylol. Unlöslich in Alkalien. — Leicht löslich in verd. Salzsäure unter Bildung von Perinaphthindantrion-(1.2.3). Beim Kochen der Lösung in konz. Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{13}O_4N$ oder $C_{19}H_{15}O_4N$ (s. u.).

$$C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH-N(C_6H_5)-CH\langle{}^{OC}_{OC}\rangle C_{10}H_6$$

Verbindung $C_{19}H_{13}O_4N$ oder $C_{19}H_{15}O_4N$. Zur Konstitution vgl. ERRERA, SORGÈS, *G.* 43 II, 629. — *B.* Beim Kochen der vorangehenden Verbindung mit konz. Salzsäure (E., S., *G.* 43 II, 628). — Braune Nadeln oder Plättchen (aus Eisessig). F: 222—225° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol und Xylol. Löslich in Sodalösung mit gelber Farbe; wird aus der Lösung durch Säuren wieder ausgefällt.

2. Aminoderivat des Benzils $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$.

4-Dimethylamino-benzil $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Man versetzt eine heiße alkoholische Lösung von 4-Dimethylamino-benzoin[1]) mit FEHLINGscher Lösung (STAUDINGER, *B.* 46, 3538). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°.

3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivat des Phenyl-benzyl-diketons* $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

---

[1]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] JENKINS, BIGELOW, BUCK, *Am. Soc.* 52, 5198.

[4-Acetamino-phenyl]-benzyl-diketon, [4-Acetamino-phenyl]-benzyl-glyoxal bezw. [4-Acetamino-phenyl]-[α-oxy-styryl]-keton, 4-Acetamino-ω-oxy-ω-benzal-acetophenon $C_{17}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-Phenyl-α'-[4-acetamino-benzoyl]-äthylenoxyd (Syst. No. 2643) mit heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1464). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 125—126°. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolettbraune Färbung.

2. *Aminoderivat des Dibenzoylmethans* $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$.

2-Methylamino-dibenzoylmethan bezw. 1-Methyl-2-oxy-4-oxo-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\N(CH_3)\cdot C(OH)\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Behandeln von 2-Phenyl-chinolin-chlormethylat mit verd. Alkali und Einw. von Luft oder Kaliumferricyanid auf die Reaktionsflüssigkeit (KAUFMANN, PLÁ Y JANINI, *B.* **44**, 2675). — Nadeln (aus Benzol). F: 123°. Löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Alkalien. — Wird durch Permanganat in alkal. Lösung nicht, in saurer Lösung leicht angegriffen. Spaltet beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Xylol kein Wasser ab. Gibt mit Mineralsäuren Salze der Base $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{————}CH_2\\N(CH_3)(OH):C\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (s. bei 4-Oxy-2-phenyl-chinolin, Syst. No. 3118). — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid.

4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. *Aminoderivate des Phenyl-α-phenäthyl-diketons* $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$.

ω-Imino-ω-[α-aminomethyl-benzyl]-acetophenon, α-Imino-γ-amino-β-phenyl-butyrophenon bezw. ω-Amino-ω-[α-aminomethyl-benzal]-acetophenon, Anhydrobisphenacylamin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot NH_2)\cdot C(:NH)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot NH_2):C(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 175*). *B.* Bei Einw. von Hydrazindihydrochlorid oder Hydrazinsulfat auf salzsaures ω-Amino-acetophenon in wäßr. Lösung (DARAPSKY, SPANNAGEL, *J. pr.* [2] **92**, 277, 291). — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmilzt bei 130°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 179—180° (Zers.).

ω-Methylimino-ω-[α-methylaminomethyl-benzyl]-acetophenon, α-Methylimino-γ-methylamino-β-phenyl-butyrophenon bezw. ω-Methylamino-ω-[α-methylamino-methyl-benzal]-acetophenon, Anhydrobisphenacylmethylamin $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot NH\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_2\cdot NH\cdot CH_3):C(NH\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natronlauge auf p-toluolsulfonsaures ω-Methylamino-acetophenon (GABRIEL, *B.* **47**, 1339). — Kreidige Masse. F: ca. 128° (Rotfärbung). — Wird beim Aufbewahren an der Luft schnell rot und schließlich dunkelbraun und schmierig. Gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 100° 1-Methyl-3-methylamino-2.4-diphenyl-pyrrol (?) (Syst. No. 3400). — Pikrat $C_{18}H_{20}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 178°.

2. *Aminoderivat des o-Tolyl-benzyl-diketons* $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

[5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-benzyl-diketon, [5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-benzyl-glyoxal bezw. [5-Acetamino-2-methyl-phenyl]-[α-oxy-styryl]-keton $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C(OH):CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Kochen von α-Phenyl-α'-[5-acetamino-2-methyl-benzoyl]-äthylenoxyd (Syst. No. 2643) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1463). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 130—131°. Sehr leicht löslich. — Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolettbraune Färbung.

5. Aminoderivat des ms.ms-Dibenzyl-acetylacetons $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)_2$.

ms.ms-Bis-[4-amino-benzyl]-acetylaceton $C_{19}H_{22}O_2N_2 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion einer alkoh. Suspension von ms.ms-Bis-[4-nitro-benzyl]-acetylaceton mit Zinkstaub und Salzsäure (MECH, *C. r.* **157**, 941). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 126°. Löslich in Äther, leichter in Alkohol. Leicht löslich in verd. Säuren mit hellgelber Farbe. — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichbraunes Pulver.

g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. *Aminoderivate des Anthrachinons-(9.10)* $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

Monoaminoderivate des Anthrachinons.

1-Amino-anthrachinon und seine Derivate.

1-Amino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 177)*. *B.* Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Hydroxylaminsulfat und feinverteiltem Eisen bezw. Ferrosulfat oder Ferrisulfat in konz. Schwefelsäure auf 170—180° (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120; vgl. dazu KNIATOWNA, *Bl.* [4] **35**, 207). {Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) . . . BAYER & Co., D. R. P. 175024; *C.* **1906** II, 1465}; vgl. BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551; Höchster Farbw., D. R. P. 273810; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 411). Durch Erwärmen von 1-p-Toluolsulfamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 319). — Krystalle (aus Eisessig). F: 245—246° (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1738), 243° (korr.) (U., F.).

Gibt beim Behandeln mit Natriumchlorat in ca. 60%/$_0$iger Schwefelsäure ein blaues Produkt, das bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ oder Zinnchlorür in Leukochinizarin (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 705) übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 258439; *C.* **1913** I, 1482; *Frdl.* **11**, 714). Oxydation mit wäßr. Chlorkalk-Lösung bei 90—95°: Höchster Farbw., D. R. P. 247352; *C.* **1912** II, 163; *Frdl.* **10**, 692. Liefert beim Nitrieren mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Polyoxymethylen bei 0—5° 2-Nitro-1-amino-anthrachinon und 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 279866; *C.* **1914** II, 1252; *Frdl.* **12**, 419). Beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (12%/$_0$ SO_3-Gehalt) auf ca. 120° und Behandeln der entstandenen Sulfonsäure mit Bromwasser erhält man 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 263395; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 555). 1-Amino-anthrachinon gibt beim Behandeln mit Natriumsulfid bei 140° 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439). Einw. von Schwefelchlorür in siedendem Eisessig: AGFA, D. R. P. 240792; *C.* **1911** II, 1842; *Frdl.* **10**, 737; in Nitrobenzol: Höchster Farbw., D. R. P. 224500; *C.* **1910** II, 311; *Frdl.* **10**, 735; ohne Lösungsmittel: H. F., D. R. P. 245768; *C.* **1912** I, 1523; *Frdl.* **10**, 735. — Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 200—220° eine Verbindung $C_{24}H_{13}ON$ [s. bei 8(CO).9-Benzoylen-1.2-benzo-acridin, Syst. No. 3196]; mit α-Naphthol erhält man unter gleichen Bedingungen eine isomere Verbindung $C_{24}H_{13}ON$ (S. 437) (Höchster Farbw., D. R. P. 265725; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 689). 1-Amino-anthrachinon kondensiert sich mit Aceton in konz. Schwefelsäure bei 120—130° zu einem orangeroten Produkt (J. MEYER, D. R. P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694). Mit 2-Chlor-benzaldehyd entsteht je nach den Reaktionsbedingungen 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd (Formel I; S. 439), 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4-phthalyl-acridan (Formel II; Syst. No. 3237) oder ein blaugrüner Farbstoff $C_{42}H_{22}O_4N_2$ (s. bei Verbindung II; Syst. No. 3237) (CASSELLA & Co., D. R. P. 280711; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 474; KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1994; vgl. auch M., STEIN, *B.* **50**, 1311). Kondensation mit 4.4'-Dichlor-benzophenon: BASF, D. R. P. 220579; *C.* **1910** I, 1471; *Frdl.* **9**, 756; mit 4.4'-Dichlor-benzil: BASF, D. R. P.

I. II. III.

222205; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 621. Liefert beim Erhitzen mit Malonsäure-diäthylester auf 200° hauptsächlich N-[Anthrachinonyl-(1)]-malonsäure-äthylester-amid (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 578). Setzt sich beim Kochen mit Harnstoff und Phenol zu der Verbindung III (Syst. No. 3598) um (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1305; *Frdl.* **9**, 742). Reagiert beim Kochen mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol unter Bildung von [Anthrachinonyl-(1)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 120; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670; *B.* **50**, 164 Anm.); nach ULLMANN (*B.* **50**, 404) tritt diese Umsetzung in Abwesenheit von Kupfer nur in sehr geringem Betrage ein. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Polyoxymethylen und Dimethylanilin entsteht 1-[4-Dimethylamino-benzylamino]-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 236769; *C.* **1911** II, 319; *Frdl.* **10**, 591). 1-Amino-anthrachinon

gibt beim Kochen mit 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure 2-Brom-1-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). Liefert beim Erwärmen mit Äthylenoxyd in Eisessig auf 95° 1-[β-Oxy-äthylamino]-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589); reagiert analog mit Epichlorhydrin unter Bildung von 1-[γ-Chlor-β-oxy-propylamino]-anthrachinon oder 1-[β-Chlor-β'-oxy-isopropylamino]-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 218571; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 714; vgl. B. & Co., D. R. P. 235312).

Zur Verwendung von 1-Amino-anthrachinon für die Herstellung von Farbstoffen vgl. BASF, D. R. P. 220579, 222205, 230400, 230411, 234922, 248997, 280881, 296991, 297185, 297414; *C.* **1910** I, 1471, 2039; **1911** I, 438, 440; **1911** II, 115; **1912** II, 399; **1915** I, 76; **1917** I, 718, 835, 981; *Frdl.* **9**, 756; **10**, 621, 624, 625, 680; **11**, 626; **12**, 455; **13**, 560, 561, 562; Höchster Farbw., D. R. P. 224500; 232792, 241837, 241838, 245768, 255340, 255821, 284209, 288823; *C.* **1910** II, 611; **1911** I, 1093; **1912** I, 180, 1523; **1913** I, 480, 576; *C.* **1915** I, 1349; **1916** I, 87; *Frdl.* **10**, 630, 679, 735; **11**, 628, 715; **12**, 229, 421; BAYER & Co., D. R. P. 216980, 220032, 223510, 224808, 263424, 270579; *C.* **1910** I, 312, 1308; **1910** II, 352, 704; **1913** II, 1184; **1914** I, 931; *Frdl.* **9**, 718, 753; **10**, 641, 642; **11**, 625, 693; AGFA, D. R. P. 229465; *C.* **1911** I, 277; *Frdl.* **10**, 739; LESSER, D. R. P. 236074; *C.* **1911** II, 237; *Frdl.* **10**, 282; KNOLL & Co., D. R. P. 242215, 247186; *C.* **1912** I, 297; **1912** II, 73; *Frdl.* **10**, 297, 298; vgl. auch *Schultz*, *Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 333.

Verbindung $C_{24}H_{19}ON$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit α-Naphthol und Zinkchlorid auf ca. 200—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 265725; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 689). — Dunkelviolettes Pulver. Sehr leicht löslich in Pyridin mit orangegelber Farbe, schwer löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe. — Die Lösungen in konzentrierter und in rauchender Schwefelsäure sind blau.

Funktionelle Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

1-Methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 179)*. *B.* {Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) .... (B. & Co., D. R. P. 175024; *C.* **1906** II, 1465}; vgl. BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551). Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Methanol und 65%iger rauchender Schwefelsäure auf 200—210° (BAYER & Co., D. R. P. 288825; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 414). Durch Verseifen von 1-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 320). — Rote Nadeln. F: 170° (korr.) (U., F.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol mit roter Farbe; leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (U., F.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., F.).

1-Dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 179)*. Krystalle (aus Toluol). F: 180°[1]) (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 134 Anm.). — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 131°: ST., K.

1-Äthylamino-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit Äthylamin in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 400). — Rote, grünschillernde Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung in verd. Salzsäure ist fast farblos.

1-Anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 179)*. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit Anilin und wasserfreiem Kaliumacetat in Gegenwart von Kupferacetat und Kupferpulver (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 322). Beim Kochen von 1-Nitro-anthrachinon mit Anilin (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551). Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Anilin und Wasser in Gegenwart von Kaliumbromat auf 200° (BASF). Aus 1-[p-Toluolsulfonyl-anilino]-anthrachinon durch Verseifen mit Schwefelsäure (U., F., *A.* **380**, 322). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 147,5° (korr.) (U., F.). Löst sich in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Kälte schwer, leicht beim Erwärmen mit roter Farbe (U., F.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei der Oxydation mit Braunstein bei 50° N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-benzidin (BRASS, *B.* **46**, 2910). Liefert beim Erhitzen mit Oxalylchlorid in Nitrobenzol, anfangs auf 100°, später auf 120° 1-[Anthrachinonyl-(1)]-isatin (Syst. No. 3206) (BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255). — Färbt konz. Schwefelsäure gelb (U., F.). — Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 251103; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 251; Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 251845; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 627; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271947; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 656.

---

[1]) Vgl. den abweichenden Schmelzpunkt im *Hptw.*

1-[3-Chlor-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und 3-Chlor-anilin (Höchster Farbw., D. R. P. 251103; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 251). — Rotes krystallinisches Pulver. F: ca. 190°. Löst sich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Überführung in einen violetten Indophenol-Farbstoff: Höchster Farbw.

1-[2-Nitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 1-Chlor-2-nitro-benzol oder von 1-Chlor-anthrachinon mit 2-Nitro-anilin in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol (Ullmann, Fodor, *A.* **380**, 327). — Rotbraune Prismen (aus Pyridin). F: 293° (korr.). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leicht in siedendem Pyridin, Anilin und Nitrobenzol. Die Lösungen sind braunrot. — Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol 1.2-Phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3603). Bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ und wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man N-[Anthrachinonyl-(1)]-o-phenylendiamin. — Färbt konz. Schwefelsäure grün.

1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ *(S. 180)*. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit 4-Nitro-anilin oder von 1-Amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1-nitro-benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol (Ullmann, Fodor, *A.* **380**, 322). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 311° (korr.). In der Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösungen sind rot. — Gibt beim Erwärmen mit Natriumsulfid in Alkohol N-[Anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin.

1-[4-Chlor-2-nitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{11}O_4N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupferacetat in Nitrobenzol (Ullmann, Fodor, *A.* **380**, 334). — Kupferrote Nadeln. F: 341° (korr.). Unlöslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig, leicht in siedendem Pyridin mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfid in siedendem Alkohol 6-Chlor-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3603).

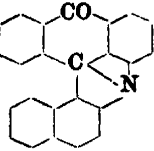
1-[2.4-Dinitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{11}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kupferpulver in Nitrobenzol (Laubé, Libkind, *B.* **43**, 1731; vgl. Bayer & Co., D. R. P. 175069; *C.* **1906** II, 1465; *Frdl.* **8**, 293). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 341° (korr.) (L., L.). Sehr leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol, löslich in Eisessig und Pyridin, ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol und Chloroform (L., L.), sehr wenig in Nitrobenzol (B. & Co.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in siedender wäßriger Lösung 1-[2.4-Diamino-anilino]-anthrachinon (L., L.). — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen braun (L., L.). Die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist braun, in Schwefelsäure + Borsäure violett (B. & Co.).

1-o-Toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und 2-Chlor-toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 251103; *C.* **1912** II, 1414; *Frdl.* **11**, 251). — Rotes krystallinisches Pulver. F: ca. 190°. Löst sich in Alkohol und Eisessig mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen: Höchster Farbw.; Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 251845; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 627; BASF, D. R. P. 275671, 283724; *C.* **1914** II, 100; **1915** I, 1103; *Frdl.* **12**, 472, 474.

1-p-Toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 180)*. Kondensation mit Oxalylchlorid: Bayer & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255. Überführung in einen Küpenfarbstoff: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271947; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 656.

1-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NO_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon, 2-Nitro-4-methyl-anilin und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupferacetat in Nitrobenzol (Ullmann, Fodor, *A.* **380**, 333). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 254° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig mit roter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfid in siedendem Alkohol 6-Methyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3603).

1-Benzylamino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ *(S. 180)*. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Benzylchlorid auf 170—175° (Seer, Weitzenböck, *M.* **31**, 381). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 189°. — Gibt bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ und Alkali eine hellrote Küpe. Verhalten beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid: S., W.



1-β-Naphthylamino-anthrachinon $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ *(S. 180)*. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-anthrachinon mit β-Naphthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 272614; *C.* **1914** I, 1615; *Frdl.* **11**, 690). — Rote Nadeln (aus Xylol). Unlöslich in kalter 65%iger Schwefelsäure (H. F.). — Liefert beim Erwärmen mit 65%iger Schwefelsäure die Verbindung $C_{24}H_{13}ON$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3196) (H. F.). Beim Erhitzen mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 190—210° erhält man eine Verbindung $C_{34}H_{19}ON$ (s. bei der Verbindung $C_{24}H_{13}ON$ obenstehender Formel, Syst. No. 3196) (H. F.). Einw. von α-Naphthol und Zinkchlorid bei 190—210°: H. F. — Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271947; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 656; BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255.

1-[β-Oxy-äthylamino]-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon mit Äthylenoxyd in Eisessig auf 95° (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Rote Krystalle. — Die Lösung in Pyridin ist rot, in konz. Schwefelsäure bei 90° violettrot, in rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt) violett.

1-[γ-Chlor-β-oxy-propylamino]-anthrachinon oder 1-[β-Chlor-β'-oxy-isopropylamino]-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Epichlorhydrin ohne Lösungsmittel oder in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 218571, 235312; *C.* **1910** I, 877; **1911** II, 171; *Frdl.* **9**, 714; **10**, 589). — Nadeln. Die Lösungen in Pyridin und Eisessig sind gelbrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure bei 90° ist blaurot, in rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt) violett (B. & Co., D. R. P. 218571). — Überführung in einen Wollfarbstoff: B. & Co., D. R. P. 220627; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 715.

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenyläther $C_{40}H_{24}O_5N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2O$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dibrom-diphenyläther und 1-Amino-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 248655; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **10**, 627). — Rotbraune Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin mit kirschroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelbgrün und färbt sich auf Zusatz von Formaldehyd intensiv blau. Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe blaustichig rot.

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenylsulfid $C_{40}H_{24}O_4N_2S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2S$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dichlor-diphenylsulfid und 1-Amino-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 248655; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **10**, 627). — Braunrote Krystalle. Löslich in Nitrobenzol und Pyridin mit dunkelroter Farbe. — Die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Formaldehyd blau. Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe blaurot.

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenylsulfon $C_{40}H_{24}O_6N_2S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 4.4'-Dibrom-diphenylsulfon, wasserfreiem Natriumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 234518; *C.* **1911** I, 1619; *Frdl.* **10**, 628). — Braunrote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Pyridin und Anilin mit orangeroter Farbe. — Die grünliche Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet beim Eingießen in Wasser rote Flocken ab; auf Zusatz von Formaldehyd färbt sie sich blau. Färbt Baumwolle aus orangeroter Küpe rot.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 3 Mol 2-Chlor-benzaldehyd und 1,5 Mol wasserfreier Soda in Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzol auf 210—220° (KALISCHER, MAYER, *B.* **49**, 1997). In besonders reiner Form durch kurzes Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol 1-Chlor-anthrachinon und $^1/_2$ Mol wasserfreier Soda in Gegenwart von Kupferpulver in Nitrobenzol auf 220° (K., M.). — Rote Krystalle (aus Chloroform und Äther). F: 254° (K., M.), 247° (MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1318). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Einschlußrohr auf 100° das Hydrochlorid des 9-Chlor-3.4-phthalyl-acridans (Syst. No. 3230), in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man unter sonst gleichen Bedingungen das entsprechende Zinkchlorid-Doppelsalz; beim Behandeln mit Schwefelsäure (D: 1,71) bei 110—115° entsteht das Sulfat des 9-Oxy-3.4-phthalyl-acridan-schwefelsäureesters (Syst. No. 3240) (M., ST.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die Lösung färbt sich beim Erhitzen gelb (K., M.). Einw. von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad: M., ST. Gibt eine rotviolette Küpe, die Baumwolle schwach blauviolett färbt (K., M.).

Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin, „α.α'-Dianthrimid", „α.α'-Anthrimid" $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ *(S. 180)*. *B.* {Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon . . . . . .

(BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* **1905** II, 1206); vgl. ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1131). — Dunkelrote Nadeln (aus Chlorbenzol). Fast unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln (E., ST., *M.* **35**, 1132). — Liefert in Gegenwart von Natriumdicarbonat bei längerer Einw. von Bromdampf Bis-[4-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin (E., ST., *M.* **35**, 1135). Beim Nitrieren mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure unter Kühlung erhält man Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (E., ST., *M.* **35**, 1136; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 254186; *C.* **1913** I, 133; *Frdl.* **11**, 614). Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin gibt beim Erhitzen mit Natriumnitrit und Borsäure in konz. Schwefelsäure auf 170° [Anthrachinonyl-(1)]-[x-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (Syst. No. 1878) (Höchster Farbw., D. R. P. 249938; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **10**, 635). Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 220° einen Küpenfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 240080; *C.* **1911** II, 1623; *Frdl.* **10**, 639), der beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung bei 80° in 1.2;7.8-Diphthalylcarbazol (Syst. No. 3237) übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 251021, 267833; *C.* **1912** II, 1245; **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 616, 619). Überführung in Küpenfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 228992, 230407; *C.* **1911** I, 106, 439; *Frdl.* **10**, 639, 644; Höchster Farbw., D. R. P. 251350; *C.* **1912** II, 1321; *Frdl.* **11**, 618. — Die olivgrüne Lösung in Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen rot (E., ST., *M.* **35**, 1132).

1-Acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 180)*. Einw. von unterchloriger Säure: Höchster Farbw., D. R. P. 224073; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 580. Überführung in einen Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 274930; *C.* **1914** II, 99; *Frdl.* **12**, 503. — Verwendung als Küpenfarbstoff für Wolle und Seide: BAYER & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 649.

1-Chloracetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 181)*. Liefert beim Kochen mit Pyridin die Pyridiniumverbindung der Verbindung $C_{16}H_8O_2NCl$ (Syst. No. 3239; s. nebenstehende Formel) (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505). Überführung in einen Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 248997; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 626.

1-[Methyl-acetyl-amino]-anthrachinon $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 181)*. F: 213° (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 400). — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° 5-Nitro-1-[methyl-acetyl-amino]-anthrachinon.

1-[Äthyl-acetyl-amino]-anthrachinon $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 1-Äthylamino-anthrachinon mit Acetanhydrid in Eisessig unter Zusatz von wenig Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* **1916** II, 41; *Frdl.* **13**, 401). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° 5-Nitro-1-[äthyl-acetyl-amino]-anthrachinon. — Löst sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

1-Benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 181)*. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 100° (REVERDIN, *Helv.* **1**, 209). — Schwärzliche Nadeln (aus Nitrobenzol oder Pyridin). F: 246° (R.). — 1-Benzamino-anthrachinon liefert in Nitrobenzol bei Einw. von Brom in Gegenwart von Eisenchlorid bei 40° 4-Brom-1-benzamino-anthrachinon (I. G. Farbenind., D. R. P. 518406; *C.* **1931** II, 908; *Frdl.* **17**, 1211). — Verwendung als Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 649; WEDEKIND & Co., D. R. P. 287042; *C.* **1916** I, 83; *Frdl.* **12**, 290.

N-Benzoyl-di-[anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{35}H_{19}O_5N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit überschüssigem Benzoylchlorid (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1134). — Gelbe Nadeln (aus Xylol oder Chlorbenzol). — Löst sich in Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich beim Erwärmen infolge von Verseifung grün. Gibt eine gelbe Küpe.

Malonsäure-äthylester-[anthrachinonyl-(1)-amid] $C_{19}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Malonsäurediäthylester auf 200° (Höchster Farbw., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 577). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge und Ansäuern die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3371). Spaltet beim Erwärmen mit Säuren leicht 1-Amino-anthrachinon ab. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

[Anthrachinonyl-(1)]-carbamidsäureäthylester, [Anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 182).* Grünlichgelbe Krystalle (BAYER & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Chlor in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat [4-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-urethan. Gibt beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak auf 150° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3598).

[Anthrachinonyl-(1)]-carbamidsäurechlorid $C_{15}H_8O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). — Orangefarbene Krystalle. — Verhält sich beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak auf 150° wie die vorangehende Verbindung. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber, in Pyridin mit violettroter Farbe.

N-Phenyl-N'-[anthrachinonyl-(1)]-harnstoff $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und Phenylisocyanat bis zum Sieden (Höchster Farbw., D. R. P. 229111; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 660). — Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Färbt Wolle aus der Küpe orangegelb.

[Anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäure, N-[Anthrachinonyl-(1)]-glycin $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Chloressigsäure unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat auf 170° (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 385). Durch Behandeln einer Lösung von 1-Amino-anthrachinon in warmer verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge $Na_2S_2O_4$ und Einw. von glyoxylsaurem oder thioglyoxylsaurem Alkali auf die erhaltene Küpe unter Ausschluß von Luft (Höchster Farbw., D. R. P. 232127; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 588). — Granatrote Krystalle. F: 262° (Zers.) (H. F.), 218—226° (Zers.) (S., W.). Löslich in Alkohol mit rotgelber, in heißem Wasser mit eosinroter Farbe; die Lösung in Alkalien ist violett (Höchster Farbw.) bezw. rot (S., W.). — Spaltet beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 250° 1-Amino-anthrachinon ab (S., W.). Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 360°: S., W.

[Phenyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäure, N-Phenyl-N-[anthrachinonyl-(1)]-glycin $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des Phenylglycins und Kupferchlorür in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 270790; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 575). — Bläulichrote Nadeln (aus Chloroform), dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 196—197°. Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid die Verbindung der nebenstehenden Formel (?) (Syst. No. 3189) (Höchster Farbw., D. R. P. 270789; *C.* **1914** I, 1235; *Frdl.* **11**, 574). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in 20%iger rauchender Schwefelsäure mit blauer, in Chlorsulfonsäure mit grüner Farbe (H. F., D. R. P. 270790).

[Phenyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäureäthylester $C_{24}H_{19}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von [Phenyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 280190; *C.* **1914** II, 1335; *Frdl.* **12**, 422). — Rote Nadeln (aus Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit Ätzkali in Xylol im Autoklaven auf 150° die Verbindung obenstehender Formel (Syst. No. 3366).

[Naphthyl-(1)-anthrachinonyl-(1)-amino]-essigsäure, N-Naphthyl-(1)-N-anthrachinonyl-(1)-glycin $C_{26}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_{10}H_7)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des N-α-Naphthyl-glycins und Kupferchlorür in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 270790; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 575). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 178°. Löst sich in Sodalösung mit blauroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Lösungen in 20%iger rauchender Schwefelsäure und in Chlorsulfonsäure sind violett.

1-[Methyl-(phenylsulfon-acetyl)-amino]-anthrachinon, Phenylsulfon-essigsäure-(methyl-[anthrachinonyl-(1)]-amid) $C_{23}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Phenylsulfonessigsäure-chlorid auf eine auf 160° erhitzte Lösung von 1-Methylamino-anthrachinon in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 284209; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 421). — Blaßgelbe Krystalle. F: 185°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Natronlauge das Natriumsalz der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3237).

3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-[anthrachinonyl-(1)-amid] $C_{32}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Benzo-fluorenon-carbonsäure-(1)-chlorid und 1-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, IRINEU, *B.* **49**, 1460). — Gelbes Krystallpulver. — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe gelb.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-o-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-[2-Nitro-anilino]-anthrachinon mit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Natronlauge und nachfolgende Oxydation mit Luft (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 331). — Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Toluol, sehr leicht in Eisessig und Pyridin mit roter Farbe. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid N-[Anthrachinonyl-(1)]-N'-acetyl-o-phenylendiamin; beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Kaliumacetat erhält man 1-[Anthrachinonyl-(1)]-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3474). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün umschlägt. — **Hydrochlorid.** Hellrote Nadeln.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-N'-acetyl-o-phenylendiamin $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von N-[Anthrachinonyl-(1)]-o-phenylendiamin mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 332). — Rote Krystalle. F: 257° (korr.). In der Wärme leicht löslich in Eisessig und Alkohol mit roter Farbe, leicht löslich bei Zimmertemperatur in Amylalkohol, Anilin und Pyridin.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon mit Natriumsulfid in heißem Alkohol (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 323). Durch Erhitzen molekularer Mengen p-Phenylendiamin und 1-Chlor-anthrachinon unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 243489; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 631). — Schwärzliches Pulver (AGFA), dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus Alkohol) (U., F.). F: 203° (korr.) (U., F.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Toluol, sehr leicht in Pyridin und Anilin mit violetter Farbe (U., F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner bezw. grüner Farbe (AGFA; U., F.), in Essigsäure mit roter Farbe (U., F.). Unlöslich in Natronlauge (AGFA).

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin $C_{34}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_4$ *(S. 182)*. *B.* Aus 1 Mol p-Phenylendiamin und 2 Mol 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol (AGFA, D. R. P. 243489; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 631). Durch Erhitzen von N-[Anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin mit 1-Chlor-anthrachinon unter Zusatz von Kaliumcarbonat und Kupferacetat in Nitrobenzol auf 190—200° (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 324). — Schwarzviolettes Pulver (AGFA), dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus Pyridin) (U., F.). F: 328° (U., F.). Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und Toluol, leicht in Pyridin mit violetter Farbe (U., F.). Unlöslich in Natronlauge (AGFA). — Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) ist gelbbraun, die Lösung in konz. Schwefelsäure hellgrün (AGFA), violettblau (U., F.). Färbt Baumwolle aus der Küpe violett (AGFA; U., F.). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 263424; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 693.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Rote Nadeln. F: 176° (korr.) (ULLMANN, FODOR, *A.* **380**, 323). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig in der Wärme.

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenylamin $C_{40}H_{25}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2NH$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-diphenylamin und 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 248655; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **10**, 627). — Ziemlich leicht löslich in siedendem Anilin, Nitrobenzol und Pyridin mit rotvioletter Farbe. Die schwach grüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Formaldehyd tiefblau. Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe violett.

2.4-Diamino-1-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzol, 1-[2.4-Diamino-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 1-[2.4-Dinitro-anilino]-anthrachinon mit Natriumsulfid in siedendem Wasser (LAUBÉ, LIEBKIND, *B.* **43**, 1732). — Rotviolette Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 350°. Leicht löslich in Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, schwer in Chloroform und Xylol. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumsulfid und Schwefel auf 150—200° 7-Amino-3.4-phthalyl-phenthiazin (?) (Syst. No. 4383).

1-[4-Dimethylamino-benzylamino]-anthrachinon $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Polyoxymethylen und Dimethylanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 236769; *C.* **1911** II, 319; *Frdl.* **10**, 591). — Orangerote Krystalle (aus Xylol). F: 211°. Unlöslich in Wasser, mit gelbroter Farbe leicht löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb.

1-[4-Diäthylamino-benzylamino]-anthrachinon $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Polyoxymethylen und Diäthylanilin (Höchster Farbw., D. R. P. 236769; *C.* **1911** II, 319; *Frdl.* **10**, 591). — Rote Prismen (aus Xylol). F: 196°. Löst sich in Alkohol, Chloroform und Benzol mit roter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bläulich grün.

N[2]-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ *(S. 182)*. *B.* Durch Reduktion des aus 1-Benzolazo-2-amino-naphthalin und 1-Chlor-anthrachinon entstandenen Azofarbstoffs (Syst. No. 2181) mit $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 232526; *C.* **1911** I, 1094; *Frdl.* **10**, 702). — Dunkelviolette Nadeln (aus Chlorbenzol). — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Nitrobenzol 5.6-Phthalyl-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3607). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.8) $C_{24}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 1.8-Diamino-naphthalin und 1-Chlor-anthrachinon mit einem säurebindenden Mittel und einem Kupfersalz in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 268454; *C.* **1914** I, 202; *Frdl.* **11**, 691). — Braunes Pulver. F: 215°. — Geht beim Erhitzen ohne Lösungsmittel oder in Nitrobenzol in einen Küpenfarbstoff [blaue Blättchen (aus Nitrobenzol); F: 330—340°] über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-benzidin $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen molekularer Mengen Benzidin und 1-Chlor-anthrachinon mit Kupferchlorür und wasserfreiem Natriumacetat in Nitrobenzol (Agfa, D. R. P. 243489; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 631). — Fast schwarzes Pulver. Löst sich in Phenol mit violetter, in Nitrobenzol mit rotbrauner, in Anilin mit fuchsinroter Farbe, fast unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Natronlauge. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte rotviolett, in der Hitze blauviolett, die Lösung in rauchender Schwefelsäure (25% SO_3-Gehalt) ist blau. Färbt Baumwolle aus der Küpe violett.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-benzidin $C_{40}H_{24}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol Benzidin und 2 Mol 1-Chlor-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (Agfa, D. R. P. 243489; *C.* **1912** I, 697; *Frdl.* **10**, 631) oder von 4.4'-Dichlor-diphenyl und 1-Amino-anthrachinon mit wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür in Naphthalin (Bayer & Co., D. R. P. 230409; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 626). Durch Oxydation von 1-Anilino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Braunstein bei 50° (Brass, *B.* **46**, 2910). — Schwarzbraunes Pulver (Agfa), violettbraune Krystalle (aus Chinolin) (Br.), braune Prismen (aus Nitrobenzol) (B. & Co.). F: 311° (Br.). Ziemlich leicht löslich in heißem Chinolin und heißem Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe (Br.), löslich in Anilin mit karmoisinroter, in Phenol mit violetter, in Nitrobenzol mit fuchsinroter Farbe (Agfa), in siedendem Pyridin mit blaustichig roter Farbe (B. & Co.), schwer löslich in Benzol mit rotvioletter Farbe, unlöslich in Äther und kaltem Alkohol (Br.). Unlöslich in Natronlauge (Agfa). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe (Br.), mit gelber Farbe (B. & Co.), mit brauner Farbe (Agfa); die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist grün (Agfa; B. & Co.). Färbt Baumwolle aus der Küpe violett (Br.; B. & Co.; Agfa).

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzophenon $C_{41}H_{24}O_5N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4]_2CO$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dichlor-benzophenon mit 1-Amino-anthrachinon, wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 220579; *C.* **1910** I, 1471; *Frdl.* **9**, 756). — Krystallinisch. Leicht löslich in Nitrobenzol mit gelbstichig roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzil $C_{42}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO-]_2$. *B.* Durch Kochen von 4.4'-Dichlor-benzil mit 1-Amino-anthrachinon, wasserfreier Soda und Kupferoxyd in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 222205; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 621). — Braune Nadeln. Löslich in heißem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in rauchender Schwefelsäure (23% SO_3-Gehalt) mit grünblauer Farbe.

1-p-Toluolsulfamino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit p-Toluolsulfonsäureamid und Kalium-

carbonat in Gegenwart von Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 180—200° (ULLMANN, FODOR, *A*. **380**, 319; vgl. U., *B*. **43**, 537; D. R. P. 224982; *C*. **1910** II, 702; *Frdl*. **10**, 586). — Messinggelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 228,5° (korr.) (U., F.). Unlöslich in Alkohol und Äther (U., D. R. P. 224982), leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Toluol und heißem Xylol, sehr leicht in Pyridin und Nitrobenzol (U., F.). — Die anfangs orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich infolge von Verseifung gelb (U., F.). Färbt Baumwolle aus der Küpe schwach gelb (U., F.).

1-[Anthrachinonyl-(2)-sulfamino]-anthrachinon $C_{28}H_{15}O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B*. Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon und Anthrachinon-(2)-sulfonsäureamid in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat in Nitrobenzol (ULLMANN, D. R. P. 224982; *C*. **1910** II, 702; *Frdl*. **10**, 586) oder von 1-Amino-anthrachinon und Anthrachinon-(2)-sulfonsäurechlorid in Nitrobenzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung (SEER, WEITZENBÖCK, *M*. **31**, 375). — Gelbes Krystallpulver (U.), dunkelgrüne Krystalle (aus Nitrobenzol) (S., W.). F: 257° (S., W.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (U.). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe (S., W.), mit orangeroter Farbe (U.). Gibt eine dunkelrote Küpe (S., W.).

1-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Durch Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit heißem Toluolsulfonsäure-methylamid und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupferacetat in Nitrobenzol auf 180—200° (ULLMANN, FODOR, *A*. **380**, 320; U., D. R. P. 227324; *C*. **1910** II, 1422; *Frdl*. **10**, 587). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (korr.) (U., F.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig, leicht in Toluol, sehr leicht in Pyridin und Nitrobenzol mit gelber Farbe (U., F.). — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 1-Methylamino-anthrachinon verseift (U.; U., F.).

1-[N-p-Toluolsulfonyl-anilino]-anthrachinon $C_{27}H_{19}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B*. Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit p-Toluolsulfonsäure-anilid und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupferacetat in Nitrobenzol auf 200° bis 210° (ULLMANN, FODOR, *A*. **380**, 321; vgl. U., *B*. **43**, 537; D. R. P. 227324; *C*. **1910** II, 1422; *Frdl*. **10**, 587). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (U., F.). Unlöslich in Äther (U., D. R. P. 227324), schwer löslich in heißem Alkohol (U., F.; U., D. R. P. 227324), leicht löslich in siedendem Eisessig und Toluol mit gelber Farbe (U., F.). — Wird leicht zu 1-Anilino-anthrachinon verseift (U., F.). Beim Verküpen erhält man die Küpe des 1-Anilino-anthrachinons (U., *B*. **43**, 537).

Substitutionsprodukte des 1-Amino-anthrachinons.

a) Halogen-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

2-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$. *B*. Durch Reduktion von 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon mit Eisenspänen in siedendem Eisessig + Pyridin (Höchster Farbw., D. R. P. 275517; *C*. **1914** II, 278; *Frdl*. **12**, 444). — Braunrote Krystalle. Löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit roter Farbe. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Kupfercyanür und Pyridin auf 180° 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-nitril. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach braungelb.

4-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$ *(S. 183)*. Die Lösung in rauchender Schwefelsäure (2% SO_3-Gehalt) liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Polyoxymethylen 4-Chlor-2-nitro-1-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 279866; *C*. **1914** II, 1252; *Frdl*. **12**, 419). Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 200—220° die Verbindung $C_{24}H_{18}ONCl$ (s. u.) (Höchster Farbw., D. R. P. 265725; *C*. **1913** II, 1530; *Frdl*. **11**, 689). Einw. von β-Naphthol in Gegenwart von Zinkchlorid bei 180—190°: Höchster Farbw., D. R. P. 269749; *C*. **1914** I, 590; *Frdl*. **11**, 690. Liefert beim Diazotieren, Behandeln mit Kaliumrhodanid und Verkochen des erhaltenen Diazorhodanids mit Wasser 1.4-Dirhodan-anthrachinon (GATTERMANN, *A*. **393**, 166; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C*. **1910** I, 69; *Frdl*. **9**, 744). Überführung in Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C*. **1910** I, 312; *Frdl*. **9**, 753; Höchster Farbw., D. R. P. 284209; *C*. **1915** I, 1349; *Frdl*. **12**, 421.

Verbindung $C_{24}H_{18}ONCl$. Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 200—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 265725; *C*. **1913** II, 1530; *Frdl*. **11**, 689). — Rotes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Pyridin. — Löst sich in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte rot, in der Wärme blau.

4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 183)*. Liefert beim Behandeln mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol bei 120—130° Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C*. **1914** I, 1387; *Frdl*. **11**, 605).

[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{12}O_4NCl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester auf 4-Chlor-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D.R.P. 225982; *C.* **1910 II**, 1105; *Frdl.* **10**, 752). Durch Behandeln von Anthrachinonyl-(1)-urethan in Eisessig mit überschüssigem Chlor in Gegenwart von Natriumacetat in der Wärme (B. & Co.). — Goldgelbe Krystalle. Löst sich in Pyridin mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak auf 150° die Verbindung obenstehender Formel (Syst. No. 3774).

(Phenyl-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-amino)-essigsäure, N-Phenyl-N-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-glycin $C_{22}H_{14}O_4NCl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des N-Phenyl-glycins und Natriumacetat in Gegenwart von Kupferchlorür in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 270790; *C.* **1914 I**, 1041; *Frdl.* **11**, 575). — Bläulichrote Nadeln (aus Chloroform), rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 228—230°. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Chlorsulfonsäure mit violetter Farbe.

5-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Neben 8-Chlor-1-amino-anthrachinon beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit Hydroxylaminsulfat und Ferrisulfat in konz. Schwefelsäure auf 160—165° (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915 II**, 1034; *Frdl.* **12**, 120). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (GATTERMANN, *A.* **393**, 169). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910 I**, 312; *Frdl.* **9**, 753.

2-[5-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd $C_{21}H_{12}O_3NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-1-amino-anthrachinon mit 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreier Soda und Kupferpulver in Nitrobenzol auf 215—220° (MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1649). — Rotviolette Krystalle (aus Nitrobenzol). — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Einschlußrohr auf 100° 9.8′-Dichlor-1′.4′-dioxo-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:3.4-acridan] (Syst. No. 3230). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 115—120° erhält man den Schwefelsäureester des 8′-Chlor-9-oxy-1′.4′-dioxo-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:3.4-acridans] (Syst. No. 3240). Liefert beim Kochen mit 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und wenig Quecksilbersulfat in Nitrobenzol 8′-Chlor-1′.4′-dioxo-9-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)-imino]-1′.4′-dihydro-[naphtho-2′.3′:3.4-acridan] (Syst. No. 3237).

5-Chlor-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Blätter (aus Eisessig). F: 216° (GATTERMANN, *A.* **393**, 169).

5-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 184)*. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol auf 120—130° oder mit Natriumtrithiocarbonat in Nitrobenzol auf ca. 140° Bis-[5-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914 I**, 1387; *Frdl.* **11**, 605).

6-Chlor-1-o-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_2NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit o-Toluidin (BASF, D. R. P. 275671; *C.* **1914 II**, 100; *Frdl.* **12**, 472). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: BASF.

6-Chlor-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 184)*. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol auf 120—130° oder mit Natriumtrithiocarbonat in Nitrobenzol auf ca. 140° Bis-[5-benzamino-anthrachinonyl-(2)]-sulfid (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914 I**, 1387; *Frdl.* **11**, 605).

8-Chlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl$ = $C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Neben 5-Chlor-1-amino-anthrachinon beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon mit Hydroxylaminsulfat und Ferrisulfat in konz. Schwefelsäure auf 160—165° (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915 II**, 1034; *Frdl.* **12**, 120). — Krystalle (aus Eisessig oder Nitrobenzol).

2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NCl_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2\cdot NH_2$ *(S. 184)*. Liefert bei der Reduktion mit Eisenspänen in siedendem Eisessig + Pyridin 2-Chlor-1-amino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 275517; *C.* **1914 II**, 278; *Frdl.* **12**, 444).

5.8-Dichlor-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NCl_2$ = $C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 5.8-Dichlor-1-nitro-anthrachinon mit Zinn in heißer Essigsäure (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 687). — Rote Nadeln. F: 199°. — Acetat $C_{14}H_7O_2NCl_2 + C_2H_4O_2$. F: 185°.

5.8-Dichlor-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NCl_2$ = $C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5.8-Dichlor-1-amino-anthrachinon mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (WALSH, WEIZMANN, *Soc.* **97**, 688). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 178°. — Gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung.

2-Brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$ *(S. 185)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-1-amino-anthrachinon auf ca. 220° oder unter Zusatz von Phosphorsäure auf 170—180° (BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415). Aus 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon durch Kochen mit Eisenspänen und Eisessig in Pyridin (B. & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581) oder mit 1-Amino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558) oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Anilin auf 160—190° (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2166). Durch Erhitzen von 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit 60%iger Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 263395; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 555). — Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: 180° (BASF, D. R. P. 263395), 182° (U., EI.). Sehr wenig löslich in Ligroin und Äther, schwer in Benzol und Aceton, leicht in heißem Eisessig und heißem Toluol (U., EI.). — Einw. von Amylnitrit in Eisessig: SCHAARSCHMIDT, *B.* **49**, 2680. 2-Brom-1-amino-anthrachinon liefert beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferacetat 3.4;5.6-Diphthalyl-phenoxazin (Syst. No. 4299); in Amylalkohol entsteht unter sonst gleichen Bedingungen [Anthrachinonyl-(1)]-[2-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin (Höchster Farbw., D. R. P. 266945, 267522; *C.* **1913** II, 1907; **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 620, 655). Beim Erhitzen mit Kaliumthiobenzoat und Naphthalin auf 220° bis 230° erhält man 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4298) (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 349). Überführung in einen Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 248169; *C.* **1912** II, 215; *Frdl.* **10**, 746.

2-Brom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 185)*. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-anthrachinon durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und 96%iger Schwefelsäure auf 185° (BAYER & Co., D. R. P. 288825; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 414). Durch Kochen von 2.4-Dibrom-1-methylamino-anthrachinon mit Eisenspänen in Pyridin und Eisessig (B. & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 170—172° (B. & Co., D. R. P. 236604). Leicht löslich in heißem Pyridin mit roter Farbe, schwer in Alkohol. — Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) mit braungelber Farbe.

[Anthrachinonyl-(1)]-[2-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{14}O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1-amino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Amylalkohol bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 267522; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 620). — Gelbbraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 298—300° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Naphthalin in Gegenwart von Kupferjodür, ebenso beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 250° 1.2;7.8-Diphthalyl-carbazol (Syst. No. 3237) (Höchster Farbw., D. R. P. 267522; vgl. auch D. R. P. 267833; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 619). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner, in Schwefelsäure + Formaldehyd oder in Schwefelsäure + Borsäure mit blauer Farbe.

2-Brom-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Liefert beim Kochen mit wasserfreier Soda und Naphthalin 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438). Beim Kochen mit Natriumsulfid in Alkohol erhält man 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4298) (Höchster Farbw., D. R. P. 311906; *C.* **1919** II, 851; *Frdl.* **13**, 413).

3-Brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Brom-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2158). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 243°. In der Wärme sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

3-Brom-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dibrom-anthrachinon mit Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2159). — Rote Nadeln (aus Essigsäure). F: 175° (korr.). Schwer löslich in Ligroin und Äther, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig mit roter Farbe. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen violett.

3-Brom-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-1-amino-anthrachinon mit Acetanhydrid (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2158). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 214° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton und Äther, leichter in heißem Toluol und heißer Essigsäure.

3-Brom-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_4NSBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dibrom-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid, wasserfreiem Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**,

2157). — Grünstichig gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 227°. Sehr wenig löslich in siedendem Äther, Aceton und Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

4-Brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$ *(S. 185)*. *B.* Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch kurzes Erhitzen des Natriumsalzes mit konz. Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Quecksilbersulfat auf 180° oder mit schwächerer Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber oder Quecksilbersalzen (BASF, D. R. P. 265727; *C.* **1913** II, 1634; *Frdl.* **11**, 556; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415) oder durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit 78%iger Schwefelsäure auf 150—190° (BASF, D. R. P. 266563; *C.* **1913** II, 1717; *Frdl.* **11**, 557). — Rote Krystalle (aus Eisessig, Pyridin oder Nitrobenzol) (BASF, D. R. P. 265727). Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe (BASF, D. R. P. 266563); unlöslich in Wasser und in verd. Alkalien (BASF, D. R. P. 265727). — Geht beim Erhitzen auf ca. 220° oder, unter Zusatz von Phosphorsäure, auf 170—180° in 2-Brom-1-amino-anthrachinon über (B. & Co.). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 265727, 266563). — Löst sich in rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt) mit rotvioletter Farbe (BASF, D. R. P. 266563).

4-Brom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 185)*. Liefert mit Isatin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür bezw. Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol einen blauen Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 236407, 285771; *C.* **1911** II, 324; **1915** II, 510; *Frdl.* **10**, 632; **12**, 257).

Bis-[4-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{13}O_4NBr_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br]_2NH$. *B.* Durch längere Einw. von Bromdampf auf ein Gemisch von Di-anthrachinonyl-(1)-amin und Natriumdicarbonat (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1135). — Dunkelrote Nadeln (aus Xylol). Ist unzersetzt sublimierbar.

4-Brom-1-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-Benzamino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Eisenchlorid bei 40° (I. G. Farbenind., D. R. P. 518406; *C.* **1931** II, 908; *Frdl.* **17**, 1211). — Gelbbraune Nadeln. Löst sich in Pyridin mit grünlichgelber, in konz. Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592).

2-Chlor-4-brom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NClBr = C_6H_4(CO)_2C_6HClBr\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) in heißem Wasser (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2192). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 217°.

2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$ *(S. 186)*. *B.* {Bei der Einw. von Bromdampf ... FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339}; vgl. ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2165). — Feuerrote Nadeln (aus Toluol). F: 226° (U., EI.). Sehr wenig löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin (U., EI.). — Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Phenol, wasserfreiem Kaliumacetat und Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferacetat auf 180—190° erhält man hauptsächlich 4-Amino-1.3-diphenoxy-anthrachinon und wenig 2-Phenoxy-3.4-phthalyl-phenoxazin (Syst. No. 4300) (U., EI.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und konz. Schwefelsäure auf 160—190° (U., EI.) oder beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon und verd. Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558) oder mit Pyridin, Eisenspänen und Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581) 2-Brom-1-amino-anthrachinon. Einw. von Oxalylchlorid in Äther und in Tetrachlorkohlenstoff: LENHARD, *Z. ang. Ch.* **25**, 2154, 2155.

2.4-Dibrom-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 186)*. Liefert beim Kochen mit Eisenspänen, Pyridin und Eisessig 2-Brom-1-methylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581).

2.4-Dibrom-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 186)*. Bräunlichgelbe Nadeln (BAYER & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). Löst sich in Pyridin mit gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak im Autoklaven auf 160° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3774). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

C · CH₃, N, N, C, Br, CO, NH₂

b) Nitro-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

2-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 187)*. *B.* Neben 4-Nitro-1-amino-anthrachinon beim Nitrieren von 1-Amino-anthrachinon mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Polyoxymethylen bei 0—5°

(BASF, D. R. P. 279866; C. 1914 II, 1252; *Frdl.* 12, 419) oder beim Behandeln von 1-Nitramino-anthrachinon mit kalter konzentrierter Schwefelsäure oder mit kalter konzentrierter Salzsäure (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* 1913 I, 1742; *Frdl.* 11, 560); Trennung der Isomeren erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Trichlorbenzol (BASF).

4-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 187)*. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Diazotiertes 4-Nitro-1-amino-anthrachinon liefert beim Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Kochen des erhaltenen Diazorhodanids mit Wasser 1.4-Dirhodan-anthrachinon (GATTERMANN, *A.* 393, 165; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* 1910 I, 69; *Frdl.* 9, 744). Überführung in Küpenfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* 1910 I, 312; *Frdl.* 9, 753; Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* 1913 I, 576; *Frdl.* 11, 628.

Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{13}O_8N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)]_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1139). Durch Nitrieren von Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Borsäure unter Kühlung (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1136; Höchster Farbw., D. R. P. 254186; *C.* 1913 I, 133; *Frdl.* 11, 614). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol), braunrote Schuppen (aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (H. F.). Schwer löslich in kaltem Chlorbenzol und Nitrobenzol (E., St.), schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H. F.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfid Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-amin (Höchster Farbw., D. R. P. 254186, 255822; *C.* 1913 I, 133, 576; *Frdl.* 11, 614, 616). Liefert bei längerem Kochen mit überschüssiger alkalischer Zinnchlorürlösung Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (E., St., *M.* 35, 1143). — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Rot, auf Zusatz von Borsäure in Rotviolett, auf Zusatz von Formaldehyd in Blau umschlägt (E., St.; H. F.).

4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 187)*. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 258° (ECKERT, STEINER, *M.* 35, 1137).

5-Nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 188)*. Das im *Hptw.* beschriebene bei ca. 200° schmelzende Produkt war nach ULLMANN, VAN DER SCHALK (*A.* 388, 209) unrein. — *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit p-Toluolsulfonsäureamid, Kaliumcarbonat, Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* 52, 556). — Granatrote Prismen. F: 293° (Zers.) (U., VAN DER SCHALK, *A.* 388, 209; U., K.). Löst sich in siedendem Toluol und Eisessig mit orangegelber Farbe, unlöslich in Ligroin und Äther (U., v. D. SCH.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos, die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist violett (U., v. D. SCH.). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 216980; *C.* 1910 I, 312; *Frdl.* 9, 753.

5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 188)*. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-1-[methyl-acetyl-amino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 400). — Violettschwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 250—252°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol.

5-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-1-[äthyl-acetyl-amino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 401). — Schwarzglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 238°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, löslich in Chlorbenzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig.

5-Nitro-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 188)*. Überführung in einen Küpenfarbstoff: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 251845; *C.* 1912 II, 1506; *Frdl.* 11, 627.

5-Nitro-1-[methyl-acetyl-amino]-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 1-[Methyl-acetyl-amino]-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 400). — Gelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 275°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem Chlorbenzol, schwer in Benzol und Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe.

5-Nitro-1-[äthyl-acetyl-amino]-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 1-[Äthyl-acetyl-amino]-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° (Höchster Farbw., D. R. P. 292395; *C.* 1916 II, 41; *Frdl.* 13, 401). — Orangegelbe Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 242°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in Chlorbenzol, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig.

4-Chlor-2-nitro-1-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure (2°/₀ SO_3-Gehalt) mit Salpeterschwefelsäure in Gegenwart von Polyoxymethylen (BASF, D. R. P. 279866; *C.* **1914** II, 1252; *Frdl.* **12**, 419). — Metallisch glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Nitrobenzol ist gelbrot. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid 4-Chlor-1.2-diamino-anthrachinon. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{11}O_{12}N_5 = [C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2]_2NH$ *(S. 190)*. Orangerote Nadeln (aus Eisessig oder Chlorbenzol) (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1140). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol oder heißem Chlorbenzol, weniger in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Kaliumstannit-Lösung oder mit Natriumsulfid Bis-[2-amino-4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin, bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig 3.6-Diamino-1.2;7.8-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3774) (E., ST., *M.* **35**, 1147). — Löst sich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die Lösung färbt sich auf Zusatz von Borsäure blutrot (E., ST., *M.* **35**, 1140).

2-Amino-anthrachinon und seine Derivate.

2-Amino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 191)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-anthrachinon mit 20°/₀igem Ammoniak und Kupfersulfat oder mit 25°/₀igem Ammoniak ohne Katalysator auf 200° (BASF, D. R. P. 295624; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 398). Aus 9.10-Dichlor-anthracen-sulfonsäure-(2) oder ihrem Natriumsalz beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupferoxyd oder Braunstein auf 200° (BASF, D. R. P. 288996; *C.* **1916** I, 84; *Frdl.* **12**, 412). Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Bariumchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 267212; *C.* **1913** II, 2067; *Frdl.* **11**, 552) oder in Gegenwart von Braunstein oder Natriumdichromat (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551) auf 170° bezw. 200°.

Oxydation mit Chlorkalk-Lösung bei 90—95°: Höchster Farbw., D. R. P. 247352; *C.* **1912** II, 163; *Frdl.* **10**, 692. 2-Amino-anthrachinon liefert beim Behandeln mit 1 Mol Brom in Nitrobenzol oder in Eisessig (JUNGHANNS, *A.* **399**, 327; D. R. P. 273809; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 416) oder bei langsamem Erwärmen mit 1 Mol Brom in 78°/₀iger Schwefelsäure auf 180—190° (BASF, D. R. P. 261271; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 559) 3-Brom-2-amino-anthrachinon. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (BASF, D. R. P. 138134; *C.* **1903** I, 209; *Frdl.* **6**, 1307; ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1802). Wird bei mehrstündigem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) teilweise zu Phthalsäure abgebaut (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* **32**, 1044 Anm. 3). Einw. von Schwefelchlorür in siedendem Eisessig: AGFA, D. R. P. 240792; *C.* **1911** II, 1842; *Frdl.* **10**, 737; in siedendem Nitrobenzol: Höchster Farbw., D. R. P. 224500; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 735; ohne Lösungsmittel: H. F., D. R. P. 245768; *C.* **1912** I, 1523; *Frdl.* **10**, 735. Gibt beim Erhitzen mit Tetrachlorkohlenstoff und Naphthalin bei Gegenwart von Kupferpulver auf 140—150° N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-α-naphthoesäureamidin; reagiert analog mit Diphenyl und Tetrachlorkohlenstoff (BASF, D. R. P. 246477; *C.* **1912** I, 1742; *Frdl.* **11**, 572). Kondensiert sich mit Aceton in konz. Schwefelsäure bei 120—130° zu einem orangegelben Produkt (J. MEYER, D. R. P. 247187; *C.* **1912** II, 161; *Frdl.* **11**, 694). 2-Amino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid in Nitrobenzol auf 150—160° N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-benzamidin (BASF, D. R. P. 248656; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **11**, 573). Beim Kochen mit Benzotrichlorid und Schwefel in Naphthalin entsteht 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 200—220° die Verbindung $C_{24}H_{15}ON$ (S. 450) (H. F., D. R. P. 265725; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 689). 2-Amino-anthrachinon liefert beim Kochen mit Chlorameisensäureäthylester und Naphthalin (H. F., D. R. P. 242292; *C.* **1912** I, 303; *Frdl.* **10**, 674) oder beim Erhitzen mit Phosgen in Nitrobenzol auf 170° (H. F., D. R. P. 232739; *C.* **1911** I, 1093; *Frdl.* **10**, 659) oder beim Erwärmen mit Harnstoff in Nitrobenzol auf 70° oder beim Kochen mit Urethan mit oder ohne Zusatz von Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 238551, 238552; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 671) N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff. Mit überschüssigem Phosgen in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur oder 50° bildet sich [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid (H. F., D. R. P. 241822; *C.* **1912** I, 297; *Frdl.* **10**, 656). Gibt beim Kochen mit Thiophosgen in Nitrobenzol (Höchster Farbw. 232791; *C.* **1911** I, 1093; *Frdl.* **10**, 678) oder mit Perchlormethylmercaptan in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680) oder mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 271745; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 624) oder beim Erhitzen mit äthylxanthogensaurem Kalium in Nitrobenzol auf 170° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291984; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 403) N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-thioharnstoff. Gibt beim

Erhitzen mit 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon ohne Lösungsmittel auf 280° oder in Schwefelsäure auf 170° 3-Brom-2-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558).

Zur Überführung von 2-Amino-anthrachinon in Farbstoffe vgl. AGFA, D. R. P. 229110, 229465; *C.* **1911** I, 182, 277; *Frdl.* **10**, 738, 739; BASF, D. R. P. 218161, 246086; *C.* **1910** I, 704; **1912** I, 1647; *Frdl.* **9**, 773; **10**, 681; BAYER & Co., D. R. P. 216668, 216980, 220032, 256900; *C.* **1910** I, 216, 312, 1308; **1913** I, 976; *Frdl.* **9**, 718, 754, 763; **11**, 623; CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 475; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 287907; *C.* **1915** II, 1063; *Frdl.* **12**, 504; Höchster Farbw., D. R. P. 224500, 232793, 245234, 245768, 246085, 253238, 255340, 255821, 265725; *C.* **1910** II, 611; **1911** I, 1093; **1912** I, 1409, 1523, 1600; II, 1887; **1913** I, 480, 576; II, 1530; *Frdl.* **10**, 679, 735, 736; **11**, 628, 689, 714, 715; vgl. ferner *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 333.

2-Amino-anthrachinon löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3809; vgl. ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1805).

$C_{14}H_9O_2N + H_2SO_4$. Graues Pulver. Hygroskopisch (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 277393; *C.* **1914** II, 598; *Frdl.* **11**, 553). Liefert beim Erhitzen im Vakuum auf 220—250° 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3).

Verbindung $C_{24}H_{15}ON$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit β-Naphthol und Zinkchlorid auf 200—220° (Höchster Farbw., D. R. P. 265725; *C.* **1913** II, 1530; *Frdl.* **11**, 689). — Gelbrotes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Pyridin. — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: H. F. — Löst sich in konz. Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen auf dem Wasserbad in Blau übergeht.

Funktionelle Derivate des 2-Amino-anthrachinons.

2-Methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 192). B.* Beim Erwärmen von 2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf 50—70° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1801). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (korr.). Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig und Toluol mit roter Farbe; löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

2-Dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 192). B.* Aus 2-Dimethylamino-10-benzal-anthron-(9) bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und Natronlauge (WEITZ, *A.* **418**, 35). — F: 183° (W.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Phenylmagnesiumbromid 2(oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9), mit 3 Mol Phenylmagnesiumbromid 2-Dimethylamino-9.10-diphenyl-anthracen und eine Verbindung $C_{28}H_{25}O_2N$ (s. u.) (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 55, 61).

Verbindung $C_{28}H_{25}O_2N$ (2-Dimethylamino-9.10-dioxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-anthracen?). *B.* s. o. — Prismen mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Umwandlung in ein Harz, das bei 176° schmilzt (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 62 Anm.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Ligroin. — Verhalten bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure: P. Oxydiert Kaliumjodid in essigsaurer Lösung. — Löst sich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure.

2-Anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Anilin und Natriumhydroxyd unter Luftzutritt (BASF, D. R. P. 288464; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 413). — Gelbrote Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 234—236°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb und wird beim Erwärmen violett bis blau.

2-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit 4-Chlor-anilin und Natriumhydroxyd unter Durchleiten von Luft (BASF, D. R. P. 288464; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 413). — F: 302—303°.

2-[2.4-Dinitro-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{11}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol, Kupferacetat und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (LAUBÉ, LIEBKIND, *B.* **48**, 1731). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 275° (korr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin. — Beim Kochen mit Natriumsulfid und Wasser entsteht 2-[2.4-Diamino-anilino]-anthrachinon. — Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Durchsicht blau.

2-p-Toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit p-Toluidin und Natriumhydroxyd unter Durchleiten von Luft (BASF, D. R. P. 288464; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 413). — F: 234—235°.

2-Benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ *(S. 193)*. F: 195° (korr.) (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 348). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel mit oder ohne Zusatz von Naphthalin auf 220° 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (U., J.; AGFA, D. R. P. 229165; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 730).

[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin, asymm. Dianthrachinonylamin, „α.β'-Dianthrimid", „α.β'-Anthrimid" $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ *(S. 193)*. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon, Natriumacetat und Kupfer in Nitrobenzol auf 200° (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1132). — Kupferrote Nadeln (aus Nitrobenzol). — Verwendung als Farbstoff (Algolorange, Indanthrenorange 6 RTK): *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Nr. 1247. Überführung in Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 228992, 239544; *C.* **1911** I, 106; II, 1396; *Frdl.* **10**, 638, 644; Höchster Farbw., D. R. P. 240080; *C.* **1911** II, 1623; *Frdl.* **10**, 639.

[Anthrachinonyl-(2)]-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{14}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 232262; *C.* **1911** I, 940; *Frdl.* **10**, 636). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: B. & Co.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-amin, „β.β'-Dianthrimid", „β.β'-Anthrimid" $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ *(S. 193)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit 2-Chlor-anthrachinon und Kaliumcarbonat auf 280—300° (Höchster Farbw., D. R. P. 257811; *C.* **1913** I, 1248; *Frdl.* **11**, 613; ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1133). Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) in der Kälte und Kochen des entstandenen Produktes in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 308666; *C.* **1918** II, 882; *Frdl.* **13**, 404). — Hellkupferrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Nitrobenzol (E., ST.).

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-formamidin $C_{29}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und Orthoameisensäureäthylester in siedendem Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 248656; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **11**, 573). — Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Färbt aus orangeroter Küpe Baumwolle orangegelb. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

2-Acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 193)*. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Acetanhydrid, Eisessig und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1804). — F: 257° (U., M.). — Liefert mit wäßriger unterchloriger Säure auf dem Dampfbad 2-Acetylchloramino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 224073; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 580). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 15—20° 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon neben geringen Mengen 1-Nitro-2-amino-anthrachinon und 3-Nitro-2-amino-anthrachinon (U., M.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3809).

2-Benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 194)*. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3809). Beim Erwärmen von 2-Amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, *Helv.* **1**, 209). Beim Kochen von Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid oder Anthrachinonyl-(2)-isocyanat mit Benzoesäure in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 243490; *C.* **1912** I, 698; *Frdl.* **10**, 653). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig) (K., B.), gelbe (benzolhaltige ?) Prismen (aus Benzol + Ligroin), rote Krystalle (aus Aceton) (R.). F: 227° (R.), 227—228° (K., B.). Leicht löslich in Pyridin, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol (K., B.).

2-[2-Chlor-benzamino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon und o-Chlor-benzoylchlorid in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 238158; *C.* **1911** II, 1083; *Frdl.* **10**, 722). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: BASF.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-benzamidin $C_{35}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C(C_6H_5):N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-Benzamino-anthrachinon und Kochen des Reaktionsproduktes mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 248656; *C.* **1912** II, 302; *Frdl.* **11**, 573). Aus 2-Amino-anthrachinon und Benzotrichlorid in Nitrobenzol bei 150—160° (BASF). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder o-Dichlorbenzol). F: 334—337°. — Die orangerote Hydrosulfitküpe färbt Wolle und Baumwolle citronengelb. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

2-Cinnamoylamino-anthrachinon $C_{23}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid oder Anthrachinonyl-(2)-isocyanat mit Zimtsäure in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 243490; *C.* **1912** I, 698;

Frdl. **10**, 653). — Zerfällt bei kurzem Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure in 2-Amino-anthrachinon und Zimtsäure.

N.N′-Di-[anthrachinonyl-(2)]-α-naphthoesäureamidin $C_{39}H_{22}O_4N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(C_{10}H_7){:}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon, Naphthalin und Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von Kupferpulver bei 140—150° (BASF, D. R. P. 246477; *C.* **1912** I, 1742; *Frdl.* **11**, 572). — Krystalle (aus o-Dichlorbenzol). F: ca. 298—302°. Unlöslich in Wasser, verd. Alkalien und verd. Säuren. — Färbt Wolle und Baumwolle aus der Küpe gelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

N.N′-Di-[anthrachinonyl-(2)]-diphenyl-carbonsäure-(4?)-amidin $C_{41}H_{24}O_4N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot C_6H_5){:}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Diphenyl und Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Kupferpulver auf 140—160° (BASF, D. R. P. 246477; *C.* **1912** I, 1742; *Frdl.* **11**, 572). — Leicht löslich in Eisessig. — Färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe gelb. Die bei der Sulfurierung entstehende Sulfonsäure färbt ungebeizte Wolle gelb.

[Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäureäthylester, [Anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 194)*. Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 279—280° (korr.; Zers.) (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1805). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig und Toluol mit gelber Farbe, leicht löslich in Nitrobenzol. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei ca. 10° [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan und geringe Mengen [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan. — Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung von 2-Amino-anthrachinon in Gelbgrün übergeht.

[Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäure-β-naphthylester $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und β-Naphthol in Xylol (Höchster Farbw., D. R. P. 242291; *C.* **1912** I, 303; *Frdl.* **10**, 673). — Goldgelbes krystallinisches Pulver. — Gibt mit alkal. Hydrosulfit-Lösung eine gelbrote Küpe, aus der Baumwolle und Wolle in gelblichen Tönen gefärbt werden. Mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, mit roter in verdünnter alkoholischer Alkalilauge.

[Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid $C_{15}H_8O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot COCl$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und überschüssigem Phosgen in Nitrobenzol bei Zimmertemperatur oder 50° (Höchster Farbw., D. R. P. 241822; *C.* **1912** I, 297; *Frdl.* **10**, 656). — Grau. — Geht beim Erhitzen mit wasserhaltigem Nitrobenzol oder Wasser in N.N′-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff über (H. F., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 663). Beim Erhitzen der chlorwasserstoffhaltigen Suspension in Nitrobenzol oder Xylol bildet sich [Anthrachinonyl-(2)]-isocyanat (H. F., D. R. P. 224490; *C.* **1910** II, 607; *Frdl.* **10**, 658). Beim Kochen mit Benzoesäure in Nitrobenzol entsteht 2-Benzamino-anthrachinon; reagiert analog mit Zimtsäure (H. F., D. R. P. 243490; *C.* **1912** I, 698; *Frdl.* **10**, 653). Verhalten gegen 4-Amino-benzoesäure: H. F., D. R. P. 243490. — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: H. F., D. R. P. 232135, 236980, 236982, 236983; *C.* **1911** I, 939; II, 407, 408; *Frdl.* **10**, 666, 667, 669, 676.

[Anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und konz. Ammoniak auf dem Wasserbad oder beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 236978; *C.* **1911** II, 406; *Frdl.* **10**, 664). — Färbt Baumwolle und Wolle aus der Küpe gelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

N-Äthyl-N′-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und Äthylamin in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 236978; *C.* **1911** II, 406; *Frdl.* **10**, 664). — Hellgelbes Pulver. — Färbt Wolle und Baumwolle aus der Küpe hellgelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

N-Phenyl-N′-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Phenylurethan (Höchster Farbw., D. R. P. 236981; *C.* **1911** II, 407; *Frdl.* **10**, 667). Aus 2-Amino-anthrachinon und Phenylisocyanat beim Kochen oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 229111; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 660). Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und Anilin in Nitrobenzol auf dem Wasserbad (H. F., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). Aus [Anthrachinonyl-(2)]-isocyanat und Anilin (H. F., D. R. P. 231853; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 661). — Gelbe Krystalle. Schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 229111). — Färbt Wolle und Baumwolle aus der rotbraunen Küpe gelb (H. F., D. R. P. 229111, 236375). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: H. F., D. R. P. 229408; *C.* **1911** I, 277; *Frdl.* **10**, 675. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (H. F., D. R. P. 236375), die Lösung in alkoh. Alkalilauge rot (H. F., D. R. P. 229111).

N.N-Diphenyl-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{27}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Diphenylcarbamidsäurechlorid mit 2-Amino-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D.R.P. 236979; *C.* **1911** II, 406; *Frdl.* **10**, 665). Beim Erhitzen von [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid mit Diphenylamin (H. F., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in indifferenten Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot. — Färbt Wolle und Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb.

N-p-Tolyl-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{22}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und p-Toluidin auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). Beim Kochen von [Anthrachinonyl-(2)]-urethan (H. F., D. R. P. 236375) oder N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff (H. F., D. R. P. 238553; *C.* **1911** II, 1187; *Frdl.* **10**, 672) mit p-Toluidin. — Gelbe Krystalle. Löst sich in alkoh. Alkali mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Färbt Wolle und Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb.

N-[Naphthyl-(2)]-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{25}H_{16}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und β-Naphthylamin (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Gelbes Pulver. — Färbt Wolle und Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{29}H_{16}O_5N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid und 1-Amino-anthrachinon beim Erhitzen (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Grüngelb. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. Färbt Wolle und Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff $C_{29}H_{16}O_5N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CO$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und Chlorameisensäureäthylester in siedendem Naphthalin (Höchster Farbw., D. R. P. 242292; *C.* **1912** I, 303; *Frdl.* **10**, 674). Aus 2-Amino-anthrachinon durch Kochen mit Urethan oder mit Urethan und Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 238552; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 671). Aus 2-Amino-anthrachinon und Phosgen in Nitrobenzol bei ca. 170° (H. F., D. R. P. 232739; *C.* **1911** I, 1093; *Frdl.* **10**, 659). Aus 2-Amino-anthrachinon durch Erhitzen mit Harnstoff in Nitrobenzol auf 70° (H. F., D. R. P. 238551; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 671). Aus 2 Amino-anthrachinon und N-[Anthrachinonyl-(2)]-urethan bei 250° (H. F., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). Aus [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid beim Erhitzen in technischem Nitrobenzol, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon (H. F., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). Aus 2-Amino-anthrachinon beim Kochen mit N-Phenyl-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff oder Phenylharnstoff in Nitrobenzol oder beim Erhitzen mit N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 280° (H. F., D. R. P. 238553; *C.* **1911** II, 1187; *Frdl.* **10**, 672). Beim Erwärmen von [Anthrachinonyl-(2)]-isocyanat mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 231853; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 661). Durch Erwärmen von N.N'-Bis-[3-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff mit Schwefelsäuremonohydrat auf 80—90° (Agfa, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448). — Orangefarbene bezw. gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°; sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 232739). Unlöslich in Säuren und Alkalien (H. F., D. R. P. 236375). — Wird in fester Form durch Alkalien nicht verändert; die Färbung auf der Faser geht bei Einw. von verd. Alkali in Braun, bei Einw. von starkem Alkali in Violett über (Gebhard, *J. pr.* [2] **84**, 626; vgl. dazu Battegay, Bernhardt, *Bl.* [4] **33**, 1525). Verhalten gegen starke Alkalien: G., *J. pr.* [2] **84**, 632; vgl. Ba., Be. Acetylierung: G., *J. pr.* [2] **84**, 629. Beim Kochen mit p-Toluidin entsteht N-p-Tolyl-N'-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff (H. F., D. R. P. 238553). — N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff färbt Wolle und Baumwolle aus rotbrauner Küpe gelb (H. F., D. R. P. 231853). Zur Verwendung als Farbstoff unter dem Namen Algolgelb 4 GK, Helindongelb 3 GN vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1250. Zur Verwendung für die Herstellung von Farbstoffen vgl. H. F., D. R. P. 240192; *C.* **1911** II, 1623; *Frdl.* **10**, 675. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von Formaldehyd orange (H. F., D. R. P. 232739), auf Zusatz von Wasser farblos (H. F., D. R. P. 231853).

N-Phenyl-N'-[anthrachinonyl-(2)]-thioharnstoff $C_{21}H_{14}O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Phenylsenföl (Höchster Farbw., D. R. P. 229111; *C.* **1911** I, 107; *Frdl.* **10**, 660), zweckmäßig bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (H. F., D. R. P. 254744; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 623). — Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). Löslich in alkoh. Alkali mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-thioharnstoff $C_{29}H_{16}O_4N_2S = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2CS$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon beim Kochen mit Thiophosgen in Nitrobenzol (Höchster

Farbw., D. R. P. 232791; *C.* **1911** I, 1093; *Frdl.* **10**, 678) oder mit Perchlormethylmercaptan in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680) oder mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 271745; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 624) oder beim Erhitzen mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol auf 170° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291984; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 403). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln oder gelbes bis ziegelrotes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol (BASF). — Kondensation mit Äthylenbromid bezw. 1.2-Dichlor-äthylen: H. F., D. R. P. 232793; *C.* **1911** I, 1093; *Frdl.* **10**, 679. — Färbt Baumwolle aus orangeroter Küpe orange (BASF; B. & Co.; Ch. F. Gr.-E.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot (BASF; Ch. F. Gr.-E.) und wird bald orangegelb (B. & Co.).

[Anthrachinonyl-(2)]-isocyanat $C_{15}H_7O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:CO$. *B.* Beim Erhitzen einer chlorwasserstoffhaltigen Suspension von [Anthrachinonyl-(2)]-carbamidsäurechlorid in Nitrobenzol oder Xylol auf 130—150° (Höchster Farbw., D. R. P. 224490; *C.* **1910** II, 607; *Frdl.* **10**, 658). — Krystalle (aus phosgenhaltigem Xylol). F: 173°. Fast unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Benzol, Nitrobenzol und Chloroform. — Bei Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 2-Amino-anthrachinon (H. F.). — Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen: H. F., D. R. P. 231853; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 661.

[Anthrachinonyl-(2)-amino]-essigsäure, N-[Anthrachinonyl-(2)]-glycin $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandlung von 2-Amino-anthrachinon in alkal. Hydrosulfitküpe mit Glyoxylsäure oder Thioglyoxylsäure unter Ausschluß von Luft (Höchster Farbw., D. R. P. 232127; *C.* **1911** I, 938; *Frdl.* **10**, 588). — Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F: 236° (Zers.). Löslich in warmen organischen Lösungsmitteln und siedendem Wasser mit orangegelber Farbe; leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak mit orangegelber Farbe.

Anthrachinon-carbonsäure-(2)-[anthrachinonyl-(2)-amid] $C_{29}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid in Nitrobenzol (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 373). — Hellgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 350°. — Färbt Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe schwach hellgelb. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-äthylendiamin $C_{30}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Verseifen von N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N.N'-di-[anthrachinonyl-(2)]-äthylendiamin mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1802). — Orangegelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 400°. Die Lösung in warmem Nitrobenzol ist orange; unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus der roten Küpe orange.

2-[2.4-Diamino-anilino]-anthrachinon $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von 2-[2.4-Dinitro-anilino]-anthrachinon mit Natriumsulfid und Wasser (LAUBÉ, LIBKIND, *B.* **43**, 1732). — Schwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 255°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Nitrobenzol und Anilin mit gelbroter Farbe, sehr wenig in Chloroform, Benzol und Toluol mit gelber Farbe; schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — Überführung in einen schwefelhaltigen Farbstoff: L., L. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird beim Erwärmen grün.

[Anthrachinonyl-(2)-amino]-essigsäure-[anthrachinonyl-(2)-amid] $C_{30}H_{18}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 2-[Chloracetamino]-anthrachinon und 2-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 248997; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 626). — Orangefarbene Kryställchen (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Färbt Baumwolle und Wolle aus der gelbroten Küpe orange. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

2-Acetylchloramino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NCl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-anthrachinon beim Erwärmen mit wäßriger unterchloriger Säure im Dampfbad (Höchster Farbw., D. R. P. 224073; *C.* **1910** II, 514; *Frdl.* **10**, 580). — Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol; die Lösung zersetzt sich beim Erhitzen. — Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Aufbewahren gelb.

2-Benzolsulfamino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und Benzolsulfochlorid in Pyridin (KAUFFMANN, BURCKHARDT, *B.* **46**, 3809). — Gelbe Tafeln (aus Pyridin). F: 271°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol und Benzol; löslich in heißer verdünnter Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-p-Toluolsulfamino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1800). Bei langsamem Erhitzen von 2-Jod-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid, Kaliumcarbonat, Kupfer und Kupferacetat in Nitrobenzol auf 210° (U., D. R. P. 224982; *C.* **1910** II, 702; *Frdl.* **10**, 586). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 304° (korr.) (U., M.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Toluol, löslich in Eisessig, leicht löslich in siedendem Pyridin und siedendem Nitrobenzol (U., M.). Löslich in heißen verdünnten Alkalien mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt (U., M.).

2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-p-Toluolsulfamino-anthrachinon und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge bei 50° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1801). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 195° (korr.). In der Siedehitze sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol, löslich in Eisessig und Toluol, leicht löslich in Nitrobenzol mit gelber Farbe. — Wird durch konz. Schwefelsäure zu 2-Methylamino-anthrachinon verseift.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-N.N'-di-[anthrachinonyl-(2)]-äthylendiamin $C_{44}H_{32}O_8N_2S_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-p-Toluolsulfamino-anthrachinon mit Äthylenbromid und verd. Natronlauge im Rohr auf 140—150° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1802). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 301° (korr.). Fast unlöslich in Äther, in der Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Toluol.

2-[Di-p-toluolsulfonyl-amino]-anthrachinon $C_{28}H_{21}O_6NS_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben viel 2-p-Toluolsulfamino-anthrachinon beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit 2,4 Mol p-Toluolsulfochlorid in Pyridin (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1801). — Gelbbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 256° (korr.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe.

Substitutionsprodukte des 2-Amino-anthrachinons.

1-Chlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH_2$ *(S. 194)*. *B.* Aus 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon bei der Verseifung mit heißer konzentrierter Schwefelsäure oder siedender Kalilauge (JUNGHANNS, *A.* **399**, 320; vgl. a. BASF, D. R. P. 199758; *C.* **1908** II, 461; *Frdl.* **9**, 706). Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) mit 80%iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 554). — Orangefarbene Nadeln (aus Toluol), rotbraune Blättchen (aus Xylol). F: 237° (J.). Sehr wenig löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Aceton, leicht in heißem Benzol mit gelber Farbe, in heißem Eisessig mit orangegelber Farbe, sehr leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin (J.). — Gibt beim Erhitzen mit monothiobenzoesaurem Kalium in Naphthalin auf 225° 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4298) (ULLMANN, J., *A.* **399**, 347). — Liefert beim Kochen mit p-Toluolsulfamid, Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol 2-Amino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon (J.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb (H. F.) bezw. rot und wird beim Erwärmen blaurot (J.).

1-Chlor-2-benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon mit Benzaldehyd (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* **51**, 446). — Hellgelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Benzol). F: 184°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol, sehr wenig in Alkohol. — Färbt sich an feuchter Luft, besonders am Licht rot. Wird durch siedenden Alkohol langsam zersetzt. Wenn man 1-Chlor-2-benzalamino-anthrachinon mit 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und Kupferpulver in Naphthalin kocht, das Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure behandelt, mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, so erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3237), 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') und Flavanthren (Syst. No. 3611) neben geringen Mengen 2-Methyl-anthrachinon (?) und 2-Amino-anthrachinon (?) (SCH., D.; vgl. a. SCH., D. R. P. 307399; *C.* **1918** II, 495; *Frdl.* **13**, 418).

Bis-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{13}O_4NCl_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl]_2NH$. *B.* Man diazotiert 1-Chlor-2-amino-anthrachinon, behandelt die entstandene Diazoverbindung in der Kälte mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak und kocht das Reaktionsprodukt mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 308666; *C.* **1918** II, 882; *Frdl.* **13**, 404). — Orangegelbe Nadeln. — Färbt Baumwolle aus rotbrauner Küpe orangegelb. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 194)*. F: 241—242° (korr.); unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Eisessig, Aceton,

Alkohol und Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin; die Lösungen sind gelb (JUNGHANNS, *A.* **399**, 319). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel in Naphthalin anscheinend die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4641) (BASF, D. R. P. 280882; *C.* **1915** I, 105; *Frdl.* **12**, 461). Liefert beim Kochen mit p-Toluolsulfamid, Kaliumacetat und wenig Kupferacetat in Amylalkohol 1-p-Toluolsulfamino-2-acetamino-anthrachinon (J., *A.* **399**, 322). Beim Kochen mit p-Toluidin, Kaliumacetat und wenig Kupferacetat in Amylalkohol entsteht 1-p-Tolyl-2-methyl-6.7-phthalylbenzimidazol (Syst. No. 3599) (Höchster Farbw., D. R. P. 298706; *C.* **1917** II, 347; *Frdl.* **13**, 412).

1-Chlor-2-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol und Natriumacetat 2-Phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438).

1-Chlor-2-[2-chlor-benzamino]-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon mit 2-Chlor-benzoylchlorid (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721). — Liefert beim Kochen mit Naphthalin und Soda 2-[2-Chlor-phenyl]-6.7-phthalyl-benzoxazol (BASF; vgl. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438).

3-Chlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH_2$ *(S. 194). B.* Man leitet Phosgen in eine wäßr. Lösung von Alkalisalzen der 2-[4-Chlor-3-amino-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von Soda oder Calciumcarbonat ein und erhitzt den so gewonnenen Harnstoff mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448). — Überführung in (nicht näher beschriebenen) N.N'-Bis-[3-chlor-anthrachinonyl-(2)]-thioharnstoff: BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680.

7-Chlor-2-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{12}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 7-Chlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit überschüssigem Anilin und Natriumhydroxyd auf 180° unter Durchleiten von Luft (BASF, D. R. P. 288464; *C.* **1915** II, 1269; *Frdl.* **12**, 413). — Orangefarbene bis violette Nadeln (aus Anilin). F: 276—277°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen blau.

1.3-Dichlor-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon in Eisessig beim Behandeln mit Chlor oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat (JUNGHANNS, *A.* **399**, 323). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 231° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Xylol, sehr leicht in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. — Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Behandeln mit Alkohol und Cuprooxyd 1.3-Dichlor-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot.

1.3 - Dichlor - 2 - diacetylamino - anthrachinon $C_{18}H_{11}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (JUNGHANNS, *A.* **399**, 325). — Blättchen (aus Eisessig). F: 199° (korr.). Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Eisessig und Benzol mit gelber Farbe, sehr leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot und wird beim Erwärmen rot.

1.3-Dichlor-2-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HCl_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Dichlor-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (JUNGHANNS, *A.* **399**, 326). — Gelbliche Nadeln (aus Xylol). F: 227° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Aceton und Eisessig, leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen rot.

1-Brom-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Bei 5 bis 10 Minuten langem Erwärmen von 1-Brom-2-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) mit 78%iger Schwefelsäure auf 150—160° (BASF, D. R. P. 266563; *C.* **1913** II, 1717; *Frdl.* **11**, 557; vgl. a. BASF, D. R. P. 265727; *C.* **1913** II, 1634; *Frdl.* **11**, 556; BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415). — Orangegelbe Krystalle. Löslich in Eisessig, Dichlorbenzol, Nitrobenzol und Pyridin, unlöslich in Wasser und verd. Alkalien (BASF, D. R. P. 265727). — Lagert sich bei kurzem Erhitzen auf 240° oder bei 1½-stündigem Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 180—190° in 3-Brom-2-amino-anthrachinon um (B. & Co.). Beim Kochen mit p-Toluidin entsteht 2-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 265727). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb (BASF, D. R. P. 265727).

3-Brom-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$ *(S. 195)*. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Brom auf 2-Amino-anthrachinon in Eisessig oder in Nitrobenzol (JUNGHANNS, *A.* **399**, 327; D. R. P. 273809; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 416). Beim Behandeln von 2-Amino-anthrachinon mit 1 Mol Brom in 78%iger Schwefelsäure und langsamen Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 180—190° (BASF, D. R. P. 261271; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 559). Aus 1-Brom-2-amino-anthrachinon bei kurzem Erhitzen auf 240° oder bei $1^1/_2$-stündigem Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 180—190° (BAYER & Co., D.R.P. 275299; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415). Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit konz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig (J., *A.* **399**, 329). Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Eisenspänen, Pyridin und Eisessig (B. & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581; ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 758). Beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit 2-Amino-anthrachinon auf 280° oder mit 2-Amino-anthrachinon und 78%iger Schwefelsäure auf 170° (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). Bei 1-stündigem Kochen von 1-Brom-2-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) mit 80%iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 554). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig) (H. F.), orangegelbe Blättchen (aus Nitrobenzol oder Pyridin) (E., H.). F: 305° (H. F.; BASF, D. R. P. 261270), 307° (E., H.), 311° (korr.) (J., *A.* **399**, 328). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Eisessig, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, sehr leicht in Pyridin mit gelber, in Anilin mit orangegelber Farbe (J., *A.* **399**, 328). — Liefert beim Bromieren 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (J., *A.* **399**, 329; H. F.). Gibt beim Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol Dibromflavanthren der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3611) (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 344). Beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen des Diazoniumsulfats mit Alkohol entsteht 2-Brom-anthrachinon (H. F.; J.). Durch Einw. von Benzotrichlorid und Schwefel in siedendem o-Dichlorbenzol erhält man anscheinend 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4298) (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). 3-Brom-2-amino-anthrachinon liefert beim Kochen mit monothiobenzoesaurem Kalium und Naphthalin 2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzthiazol (U., J., *A.* **399**, 350). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe (H. F.; B. & Co., D. R. P. 275299).

3-Brom-2-benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-2-amino-anthrachinon mit Benzaldehyd (ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 759). — Hellgelbe Blättchen. F: 174°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Nitrobenzol und Benzaldehyd.

3-Brom-2-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-2-amino-anthrachinon mit Acetanhydrid (JUNGHANNS, *A.* **399**, 329; ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 759). — Nadeln (aus Eisessig) oder Blättchen. F: 257° (korr.) (J., Priv.-Mitt.), 259° (E., H.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Benzol mit gelber Farbe, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin (J.).

3-Brom-2-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (JUNGHANNS, *A.* **399**, 329). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 279° (korr.). Sehr wenig löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol.

1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$ *(S. 195)*. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon und überschüssigem Brom in verd. Schwefelsäure (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1808). Durch Bromieren von 3-Brom-2-amino-anthrachinon (JUNGHANNS, *A.* **399**, 329; Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* **1912** II, 1996; *Frdl.* **11**, 554). Aus 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Wasser (U., M., *B.* **46**, 1803). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 249,5° (korr.) (U., M.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, leicht in siedendem Nitrobenzol mit gelbbrauner Farbe (U., M., *B.* **46**, 1808). — Liefert beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure und Eisessig (JUNGHANNS, *A.* **399**, 329) oder mit Eisenspänen, Pyridin und Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 236604; *C.* **1911** II, 318; *Frdl.* **10**, 581; ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 758) 3-Brom-2-amino-anthrachinon. Gibt beim Kochen mit 1-Mercapto-anthrachinon, Di-[anthrachinonyl-(1)]-disulfid oder Anthrachinonyl-(1)-rhodanid und wasserfreiem Kaliumcarbonat in Nitrobenzol 4-Brom-1.2;7.8-diphthalyl-phenthiazin (Syst. No. 4299) (I. ULLMANN, F. ULLMANN, *B.* **45**, 833; F. ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2165). Beim Kochen mit Cuprocyanid und Pyridin entsteht 3-Brom-2-amino-1-cyan-anthrachinon (H. F., D. R. P. 271790; *C.* **1914** I, 1383; *Frdl.* **11**, 593). 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon liefert beim Kochen mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid oder beim Kochen mit 1,3 Mol Benzoylchlorid und Nitrobenzol 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 335,

336). Beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid in Nitrobenzol erhält man 1.3-Dibrom-2-dibenzoylamino-anthrachinon neben geringeren Mengen 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalylbenzoxazol (U., J., *A*. **399**, 336). Bei längerem Kochen mit monothiobenzoesaurem Kalium und Amylalkohol erhält man Bis-[2-phenyl-6.7-phthalyl-benzthiazolyl-(4)]-disulfid (Syst. No. 4300) (U., J., *A*. **399**, 350; vgl. a. U., D. R. P. 254743; *C*. **1913** I, 356; *Frdl*. **11**, 634). Beim Kochen mit Urethan, Natriumacetat und wenig Kupferacetat entsteht 7-Brom-4.5-phthalyl-benzimidazolon (Syst. No. 3623) (U., J., *A*. **399**, 341). Gibt beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon auf 280° oder mit 2-Amino-anthrachinon und 78%iger Schwefelsäure auf 170° 3-Brom-2-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C*. **1913** II, 194; *Frdl*. **11**, 558).

1.3-Dibrom-2-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CH_3$. *B*. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Methanol und 96%iger Schwefelsäure auf 170° (BAYER & Co., D. R. P. 288825; *C*. **1916** I, 85; *Frdl*. **12**, 414). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

1.3-Dibrom-2-benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B*. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Benzaldehyd (ULLMANN, JUNGHANNS, *A*. **399**, 343). — Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 195° (korr.); sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in Benzol und Toluol (U., J.). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver in Naphthalin auf ca. 240° 3.3'-Dibrom-2.2'-bis-benzalamino-dianthrachinonyl-(1.1') (U., J.; vgl. a. U., D. R. P. 248999; *C*. **1912** II, 400; *Frdl*. **11**, 708).

Bis-[1.3-dibrom-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{11}O_4NBr_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2]_2NH$. *B*. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 1.3-Dibrom-anthrachinon-diazoniumsulfat-(2) in der Kälte, Kochen des entstandenen Produktes mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol und nachfolgende Verseifung mit konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 308666; *C*. **1918** II, 882; *Frdl*. **13**, 404). — Gelb. Die rotbraune Küpe färbt Baumwolle gelb. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

1.3-Dibrom-2-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_9O_3NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Überführung in einen schwefelhaltigen braungelben Küpenfarbstoff: BASF, D. R. P. 280882; *C*. **1915** I, 105; *Frdl*. **12**, 461.

1.3-Dibrom-2-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_3NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Liefert beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und einer geringen Menge Kupferacetat 4-Brom-1.2-diphenyl-6.7-phthalyl-benzimidazol (Höchster Farbw., D. R. P. 298706; *C*. **1917** II, 347; *Frdl*. **13**, 412).

1.3-Dibrom-2-dibenzoylamino-anthrachinon $C_{28}H_{15}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B*. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid in Nitrobenzol (ULLMANN, JUNGHANNS, *A*. **399**, 336). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 233°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelbrot.

1-Nitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 195)*. *B*. Aus 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid beim Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (TERRES, *B*. **46**, 1641). Beim Erwärmen von 1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure und Alkohol auf dem Wasserbad (ULLMANN, MEDENWALD, *B*. **46**, 1806). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-Nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C*. **1913** I, 1742; *Frdl*. **11**, 560). — Hellgrüne Blättchen (aus Eisessig oder Nitrobenzol) (T.), gelbbraune Nadeln (aus Eisessig) (U., M.). F: 310° (korr.) (U., M.). Sehr wenig löslich in Äther und siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Aceton, leicht in Pyridin und Chinolin (U., M.; T.); löslich in ca. 100 Tln. siedendem Eisessig und in 20 Tln. siedendem Nitrobenzol (T.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (U., M.).

[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{13}O_8N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)]_2NH$ *(S. 196)*. Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Eisessig und Chlorbenzol, leichter in Nitrobenzol (ECKERT, STEINER, *M*. **35**, 1141). — Liefert bei der Reduktion mit Stannochlorid in Salzsäure + Eisessig [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin (E., ST., *M*. **35**, 1149). Beim Kochen mit Kaliumstannit-Lösung entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin. — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{12}O_{10}N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_4$ *(S. 196)*. Gelbe Nadeln (aus Chlorbenzol) (ECKERT, STEINER, *M*. **35**, 1142). — Beim Kochen mit Kaliumstannit-Lösung entsteht [1-Oxy-anthrachinonyl-(2)]-[2-amino-4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (E., ST., *M*. **35**, 1151). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1-Nitro-2-acetamino-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetamino-anthrachinon beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) unterhalb 15—20° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1804). — Nadeln (aus Eisessig). F: 277—278° (korr.; Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, leicht löslich in Nitrobenzol. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1-Nitro-2-amino-anthrachinon. Gibt beim Kochen mit Natriumsulfid in verd. Alkohol 2-Methyl-4.5-phthalyl-benzimidazol und eine geringe Menge einer bei 239° schmelzenden Verbindung (U., M., *B.* **46**, 1807). — Wird durch kalte konzentrierte Schwefelsäure schmutzig grün gefärbt, geht beim Erwärmen unter Verseifung mit roter Farbe in Lösung.

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 196). B.* Entsteht neben geringeren Mengen [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan beim Behandeln von [Anthrachinonyl-(2)]-urethan mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 10° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1805). — Krystalle (aus Aceton). F: 205° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und siedendem Toluol.

3-Nitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 196). B.* Aus 2-Amino-anthrachinon in Schwefelsäuremonohydrat beim Behandeln mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure (39% N_2O_5-Gehalt) bei —5° bis 0° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290814; *C.* **1916** I, 646; *Frdl.* **12**, 418). In sehr geringer Menge bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 2-Acetamino-anthrachinon (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1804). — Gelbbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 316—317° (korr.) (U., M.).

[3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 196). B.* Entsteht neben größeren Mengen [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan beim Behandeln von [Anthrachinonyl-(2)]-urethan mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 10° (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1805). — Krystalle (aus Toluol). F: 225° (korr.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in siedendem Eisessig und siedendem Toluol mit gelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

5-Nitro-2-amino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Bei Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid (ECKERT, *M.* **35**, 296). — Orangerote Schüppchen (aus Nitrobenzol). F: 274°. Ziemlich leicht löslich in Chlorbenzol und Nitrobenzol, etwas schwerer löslich in Eisessig.

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{14}O_6N_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ *(S. 196).* Beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 100° entsteht [Anthrachinonyl-(1)]-[5-methoxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (BAYER & Co., D. R. P. 232262; *C.* **1911** I, 940; *Frdl.* **10**, 636). — Die Lösung in Pyridin ist gelbbraun. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Formaldehyd oder beim Erwärmen mit Borsäure blau.

[1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan $C_{17}H_{11}O_8N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 197).* Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 100° entsteht 1-p-Tolyl-4-oxy-2-äthoxy-6.7-phthalyl-benzimidazol (BAYER & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757).

Diaminoderivate des Anthrachinons.

1.2-Diamino-anthrachinon.

1.2-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ *(S. 197). B.* Aus 1-Nitro-2-amino-anthrachinon durch Reduktion mit Ammoniumsulfid (TERRES, *B.* **46**, 1641) oder mit Natriumsulfid (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1806; vgl. a. SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 184). Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit 80%iger Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 231091; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 587). Durch längere Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2-Acetamino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon (S. 460) bei Zimmertemperatur (JUNGHANNS, *A.* **399**, 323). — Violette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 303—304° (korr.) (U., M.), 301° (SCH.). Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, sehr wenig löslich in Eisessig, Äther und Alkohol (U., M.). Schwer löslich in verd. Salzsäure mit orangegelber Farbe (U., M.); gibt mit konz. Salzsäure ein unlösliches gelbbraunes Hydrochlorid (T.). — Durch Einw. von Natriumnitrit in Schwefelsäure bei 0—10° erhält man 4.5-Phthalyl-benztriazol (Syst. No. 3888) (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). 1.2-Diamino-anthrachinon läßt sich mit Halogenkohlenwasserstoffen, Aldehyden, Säuren oder deren Derivaten zu Imidazol-Derivaten der allgemeinen Formel I kondensieren; derartige Produkte erhält man beim Kochen mit konz. Ameisensäure (R = H; Syst. No. 3598) (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 185), bei der Einw. von Acetanhydrid oder Paraldehyd in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (R = CH_3; Syst. No. 3599)

I. N=C·R, CO, NH, CO

(Bayer & Co., D. R. P. 238981, 238982; *C.* **1911** II, 1287, 1288; *Frdl.* **10**, 757, 759), beim Erhitzen mit Benzoesäure in konz. Schwefelsäure auf 150—160° oder durch Kochen mit Benzoylchlorid (Sch.; B. & Co., D. R. P. 238981) oder beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 100° (B. & Co., D. R. P. 238982) oder mit Benzylchlorid, Benzalchlorid oder Benzotrichlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Nitrobenzol auf 170—180° (R = C_6H_5; Syst. No. 3604) (B. & Co., D. R. P. 247246; *C.* **1912** II, 168; *Frdl.* **10**, 760), mit Anthrachinon-aldehyd-(2) in siedendem Eisessig oder beim Erhitzen mit Anthrachinon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure auf 150—160° [R = Anthrachinonyl-(2); Syst. No. 3632] (Sch., *A.* **407**, 190, 191; D. R. P. 251480; *C.* **1912** II, 1505; *Frdl.* **11**, 645). Beim Kochen mit Anthrachinon-aldehyd-(2) in Pyridin erhält man 2-Anthrachinonyl-(2)-4.5-phthalyl-benzimidazolin, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3632) (BASF, D. R. P. 261737; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 644; Sch., *A.* **407**, 191 Anm.); eine ähnliche Verbindung (violetter Farbstoff) bildet sich beim Kochen mit ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon in Pyridin (BASF). Kondensation mit Benzophenon: B. & Co., D. R. P. 264290; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11**, 646; vgl. a. Sch., *A.* **407**, 178. 1.2-Diamino-anthrachinon kondensiert sich in siedendem Eisessig mit Naphthochinon-(1.2) zu 5.6 (oder 7.8)-Phthalyl-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3607) (T., *B.* **46**, 1645), mit Benzil zu 2.3-Diphenyl-5.6-phthalyl-chinoxalin (Syst. No. 3609) (T., *B.* **46**, 1645), mit Anthrachinon-(1.2) vorwiegend zu 5.6-Phthalyl-[naphtho-2′.3′:1.2-phenazin] (Syst. No. 3610) (T., *B.* **46**, 1642), mit Phenanthrenchinon zu 5.6-Phthalyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3610) (T., *B.* **46**, 1646). Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäure auf 170° 2.3-Dioxy-5.6-phthalyl-chinoxalin (Syst. No. 3632) (Scholl, Edlbacher, *B.* **44**, 1731); diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von überschüssigem Oxalsäurediäthylester in siedendem Eisessig (Ertl, *M.* **35**, 1427). Beim Erhitzen mit Phosgen in Nitrobenzol erhält man 2-Oxy-4.5-phthalyl-benzimidazol (Syst. No. 3623) (Bayer & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Chloralhydrat: Höchster Farbw., D. R. P. 284207; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 459; mit Perchlormethylmercaptan (Ergw. Bd. III/IV, S. 63): BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680; mit Schwefelkohlenstoff: Bayer & Co., D. R. P. 271745; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 624; mit Glyoxylsäure: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647; mit Benzanthron-carbonsäuren: Schaarschmidt, D. R. P. 251480, 254023; *C.* **1912** II, 1505; **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 645, 703; mit Isatin: Bayer & Co., D. R. P. 251956; *C.* **1912** II, 1592; *Frdl.* **11**, 643. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (U., M.), in rauchender Schwefelsäure (80% SO_3-Gehalt) mit blauer Farbe (H. F., D. R. P. 231091). — Gibt mit alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung in der Wärme eine rotbraune Küpe, aus der ungebeizte Baumwolle schwach rosaviolett angefärbt wird (T.).

2-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 197)*. *B.* Durch Kochen von 1-Brom-2-amino-anthrachinon mit p-Toluidin (BASF, D. R. P. 265727; *C.* **1913** II, 1634; *Frdl.* **11**, 556). — Krystalle.

1-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{28}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 2-Brom-1-amino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferpulver und entwässertem Natriumacetat (Bayer & Co., D. R. P. 240276; *C.* **1911** II, 1664; *Frdl.* **10**, 696). — Dunkelbraune Krystalle. Löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln mit brauner Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Phenol und Kalilauge bei 190—200° oder mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3-Gehalt) oder mit Braunstein in rauchender Schwefelsäure (ca. 11% SO_3-Gehalt) bei gewöhnlicher Temperatur Indanthren bezw. das diesem entsprechende Azin (B. & Co., D. R. P. 239211; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 697). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser lebhaft grün und scheidet dann braune Flocken ab (B. & Co., D. R. P. 240276).

2-Amino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_4N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-amino-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Kupferacetat und entwässertem Kaliumacetat in Amylalkohol oder in Nitrobenzol (Junghanns, *A.* **399**, 321). — Gelbrote Blättchen (aus Eisessig + Xylol). F: 239° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig und aromatischen Kohlenwasserstoffen, sehr leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin mit gelbroter bis roter Farbe. — Löslich in verd. Alkalien mit roter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Violett umschlägt unter Bildung von 1.2-Diamino-anthrachinon.

2-Acetamino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon $C_{23}H_{18}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon mit

p-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Kupferacetat und entwässertem Kaliumacetat in Amylalkohol (JUNGHANNS, *A.* **399**, 322). — Nadeln (aus Eisessig). F: 207° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Xylol mit gelber Farbe, sehr leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin mit gelbroter bis roter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Aufbewahren oder beim Erwärmen in Violett umschlägt, unter Bildung von 1.2-Diamino-anthrachinon.

4-Chlor-1.2-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NH_2)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-1-amino-anthrachinon mit Natriumsulfid (BASF, D. R. P. 279866; *C.* **1914** II, 1252; *Frdl.* **12**, 419). — F: 305° (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

3-Brom-1.2-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 339). — Dunkelrote, metallisch glänzende Krystalle (aus Pyridin). F: 312° (korr.). Schwer löslich in siedendem Äther und siedendem Benzol mit gelbbrauner Farbe, in Alkohol mit blaustichig roter Farbe, leicht in Nitrobenzol, Pyridin und Anilin mit blauroter Farbe. Löslich in Eisessig mit kirschroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd 7-Brom-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzimidazol.

3-Brom-2-amino-1-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 197)*. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit Anilin bei Gegenwart von Kaliumacetat (ULLMANN, ILLGEN, *B.* **47**, 381). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 208° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol, löslich in Toluol und Eisessig, leicht löslich in Nitrobenzol. — Liefert mit Isoamylnitrit in Eisessig 1-Phenyl-4-brom-6.7-phthalyl-benztriazol (Syst. No. 3888). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 197)*. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1808). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (korr.); sehr wenig löslich in heißem Äther, schwer in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig; die Lösungen sind tiefrot (U., M.). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd in siedendem Nitrobenzol 4-Brom-6-methyl-1.2-phthalyl-phenazin (U., M.). Mit Natriumnitrit in Schwefelsäure + Eisessig erhält man 1-p-Tolyl-4-brom-6.7-phthalyl-benztriazol (Syst. No. 3888) (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). Liefert mit Aceton in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Zinkchlorid 10-Isopropyl-4-brom-6-methyl-1.2-phthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3603); reagiert analog mit Acetophenon und Isatin (B. & Co., D. R. P. 252529; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 654). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (U., M.).

3-Brom-2-amino-1-p-toluolsulfamino-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_4N_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid in Amylalkohol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumacetat (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 338). — Gelbbraune Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 237,5° (korr.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Eisessig und Chlorbenzol, leicht in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin. — Gibt mit Benzoylchlorid 7-Brom-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzimidazol (Syst. No. 3604). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen in Violett umschlägt unter Bildung von 3-Brom-1.2-diamino-anthrachinon.

1.3-Diamino-anthrachinon.

1.3-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumacetat auf 220—230° (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2162). — Ziegelrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 400°. Sehr wenig löslich in heißem Pyridin und Nitrobenzol, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.

1.4-Diamino-anthrachinon.

1.4-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ *(S. 197)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1916) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 190° (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* **1913** II, 193; *Frdl.* **11**, 566). Durch Erhitzen von 2-[2-Amino-5-acetamino-benzoyl]-benzoesäure mit 95%iger Schwefelsäure auf 190—200° oder durch Erhitzen ihres Lactams (Syst. No. 3427) mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) in Gegenwart von Borsäure auf 190° (AGFA). Beim Verseifen von 1.4-Bis-p-toluolsulfamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 18). — Violette,

metallisch glänzende Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 268° (U., B.). — Gibt mit Alkalichlorat und Salzsäure 2.3-Dichlor-anthradichinon-(1.4;9.10) (?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 491) (Höchster Farbw., D. R. P. 258556; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 549). Liefert beim Diazotieren in verd. Schwefelsäure, auch bei Anwendung von überschüssigem Natriumnitrit, in der Kälte 1-Amino-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4), das sich durch Behandeln mit sodaalkalischer Natriumarsenit-Lösung in 1-Amino-anthrachinon-arsinsäure-(4) (Syst. No. 2325) (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 90), durch Umsetzen mit Kaliumrhodanid in 4-Amino-1-rhodan-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 216306; *C.* **1910** I, 69; *Frdl.* **9**, 744; GATTERMANN, *A.* **393**, 158) überführen läßt. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (45% SO_3-Gehalt) auf 50—60° erhält man eine Verbindung $C_{14}H_6O_6N_2S_2$ (s. u.) (B. & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* **11**, 569). Mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol entsteht 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 268592). Beim Erhitzen mit Formamid auf 180° entsteht Anthradipyrimidin (Formel I; Syst. No. 4030); beim Kochen mit Formamid und Phenol erhält man Aminoanthrapyrimidin (Formel II; Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1305; *Frdl.* **9**, 742). Beim Erhitzen mit Malonester auf 200° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge bildet sich Amino-anthrapyridon-carbonsäure (Formel III; Syst. No. 3443) (H. F., D. R. P. 250885; *C.* **1912** II, 1319; *Frdl.* **11**, 577). Liefert mit Äthylenoxyd in Eisessig und Nitrobenzol bei 30—35° 1.4-Bis-[(β-oxy-äthyl)-amino]-anthrachinon (s. u.) (B. & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Oxalsäurediäthylester: B. & Co., D. R. P. 270579; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11**, 625; mit Adipinsäure: B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **9**, 753; mit Perchlormethylmercaptan: BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680; mit [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-keton: H. F., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 628. Über Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., Bd. II, S. 353.

I. (CH, N, N, C, C, N, N, CH) II. (CH, N, N, C, CO, NH_2) III. ($HO_2C\cdot C$, CO, NH, C, CO, NH_2)

Verbindung $C_{14}H_6O_6N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N:SO_2)_2$(?). *B.* Beim Erwärmen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (45% SO_3-Gehalt) auf 50—60° (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* **11**, 569). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe. — Liefert bei längerem Kochen mit verd. Natronlauge 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon, bei längerem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 1.4-Diamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 268592). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure unterhalb 60° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° entsteht 5-Nitro-1.4-diamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 563). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B. & Co., D. R. P. 268592).

1-Amino-4-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CH_3$ (*S. 198*). Violette Blätter (aus Pyridin). F: 195° (GATTERMANN, *A.* **393**, 160). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid ein Diacetylderivat (S. 463).

1.4-Dianilino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)_2$ (*S. 199*). *B.* Beim Kochen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit Anilin bei Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumacetat (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 19). — Blaue Blättchen (aus Eisessig). F: 217°. Sehr wenig löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, leicht in siedendem Pyridin mit blauer Farbe.

1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon, Chinizaringrün $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ (*S. 199*). *B.* Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit p-Toluidin in Gegenwart von Zinnchlorür, Natriumcarbonat und Borsäure (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1138). — Blaue Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 213°; löslich in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (E., ST.). — Einw. von Oxalylchlorid: BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255.

1.4-Bis-[(β-oxy-äthyl)-amino]-anthrachinon $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon und Äthylenoxyd in Nitrobenzol und Eisessig bei 30—35° (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Dunkelblaue Prismen. Löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure bei 90° mit rotvioletter Farbe, in rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt) mit blauer Farbe.

1-Methylamino-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon $C_{29}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-1-methylamino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 220314; *C.* **1910** I, 1305; *Frdl.* **9**, 742). — Dunkelblaues Pulver. Beim Kochen mit Harnstoff, Zinkchlorid und Phenol entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3774). — Löslich in konz. Schwefelsäure und in Pyridin mit blauer Farbe.

1.4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$ *(S. 200)*. *B.* Aus 1.4-Dichlor-anthrachinon und 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 20). — Metallisch glänzende, violette Nadeln. Schmilzt nicht bis 410°. Sehr wenig löslich in siedendem Chinolin und Diphenylamin, unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; aus der Lösung scheiden sich nach Zusatz von Wasser violettschwarze Flocken aus, die mit alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rotbraune Küpe liefern (U., B.). {Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht ein brauner Küpenfarbstoff}; vgl. dazu *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1294.

1-Amino-4-chloracetamino-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erwärmen von 1.4-Diamino-anthrachinon mit Chloracetylchlorid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Thionylchlorid oder Phosphorchloriden (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* **1909** II, 1286; *Frdl.* **9**, 749). — Gelbbraune Prismen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, in Pyridin mit orangegelber Farbe. — Überführung in Farbstoffe durch Kochen mit der Natrium-Verbindung des 1-Mercapto-anthrachinons in Alkohol: B. & Co., D. R. P. 213960; durch Kochen mit Pyridin: B. & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505.

1-o-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1-acetamino-anthrachinon und o-Toluidin (BASF, D. R. P. 275671; *C.* **1914** II, 100; *Frdl.* **12**, 472). — Liefert mit Chlor in Nitrobenzol bei 160—170° einen rotbraunen Küpenfarbstoff.

1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 200)*. Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Luft: BAYER & Co., D. R. P. 288824; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 467.

1.4-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ *(S. 200)*. Gibt mit konz. Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° 2-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 254185; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 561). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° erhält man 5-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 563).

1.4-Bis-chloracetamino-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ *(S. 200)*. Liefert beim Kochen mit Pyridin einen hellbraunen Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505).

1-Acetamino-4-[methyl-acetyl-amino]-anthrachinon $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon mit Acetanhydrid (GATTERMANN, *A.* **393**, 160). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 278°.

1-Amino-4-benzamino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 201)*. Liefert beim Erhitzen mit Oxalsäuredimethylester und Natrium in Methanol einen braunroten Küpenfarbstoff, der Baumwolle orange färbt (BAYER & Co., D. R. P. 270579; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11**, 625).

1-[4-Chlor-anilino]-4-benzamino-anthrachinon $C_{27}H_{17}O_3N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Liefert bei aufeinanderfolgendem Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Chromschwefelsäure einen in rotbraunen Nadeln krystallisierenden Farbstoff, der sich in konz. Schwefelsäure braunviolett löst (BAYER & Co., D. R. P. 288824; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 467).

1-p-Toluidino-4-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Überführung in Farbstoffe durch aufeinanderfolgende Behandlung mit konz. Schwefelsäure und Bromwasser, Chromschwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure (65% SO_3-Gehalt): BAYER & Co., D. R. P. 288824; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 467. Einw. von Oxalylchlorid: B. & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255.

4.4'-Bis-[(4-benzamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenylsulfon $C_{54}H_{34}O_8N_4S$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4]_2SO_2$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon mit 4.4'-Dibrom-diphenylsulfon in Naphthalin bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferacetat (BAYER & Co., D. R. P. 234518; *C.* **1911** I, 1619; *Frdl.* **10**, 628). — Dunkelviolette Krystalle. Löslich in siedendem Nitrobenzol und Anilin mit rotvioletter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe. — Färbt aus der weinroten Küpe Baumwolle violett.

1 - [Anthrachinonyl - (1) - amino] - 4 - benzamino - anthrachinon $C_{35}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon und 1-Amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 764). — Löslich in Pyridin mit violettroter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe violett.

1 - [Anthrachinonyl - (2) - amino] - 4 - benzamino - anthrachinon $C_{35}H_{20}O_5N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon mit 2-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 764). Aus 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon und 2-Amino-anthrachinon (B. & Co.). — Die Lösung in Pyridin ist braunviolett, die Lösung in konz. Schwefelsäure braunoliv. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braunviolett.

1-Chloracetamino-4-benzamino-anthrachinon $C_{23}H_{15}O_4N_2Cl$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_2Cl)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon und Chloracetylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505). — Scharlachrote Krystalle. Die Lösung in Toluol ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure rot. — Gibt beim Kochen mit Pyridin einen orangefarbenen Farbstoff, der tannierte Baumwolle orange färbt.

1-Bromacetamino-4-benzamino-anthrachinon $C_{23}H_{15}O_4N_2Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_2Br)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gibt mit Trimethylamin einen zinnoberroten Farbstoff, der tannierte Baumwolle gelborange färbt, mit α-Picolin einen hellbraunen Farbstoff, der tannierte Baumwolle gelborange färbt (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505).

1-[α-Brom-butyrylamino]-4-benzamino-anthrachinon $C_{25}H_{19}O_4N_2Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon und α-Brom-butyrylbromid (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505). — Rote Krystalle. Die Lösung in Toluol ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure rot. — Gibt mit Pyridin einen Farbstoff (orangerote Kryställchen), der tannierte Baumwolle orange färbt.

1.4 - Bis - benzamino - anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (*S. 201*). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Nitrobenzol bei 90° 2-Nitro-1.4-bis-benzamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,52) in Nitrobenzol anfangs auf 50°, dann auf 95° oder durch Erhitzen mit Bleidioxyd in Eisessig erhält man 6-Benzamino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4383) (Höchster Farbw., D. R. P. 286093; *C.* **1915** II, 567; *Frdl.* **12**, 456). — Verwendung als Küpenfarbstoff (Indanthrenrot 5 GK, Algolrot 5 G): B. & Co., D. R. P. 225232, 226940; *C.* **1910** II, 932, 1343; *Frdl.* **9**, 1197; **10**, 649; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1218.

Oxalsäure - mono - [4 - amino - anthrachinonyl - (1) - amid], [4 - Amino - anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure $C_{16}H_{10}O_5N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon und Oxalsäure (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumbisulfit-Lösung, Natronlauge und Braunstein im Autoklaven auf 115° entsteht 1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 289112; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 438).

[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-urethan $C_{17}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (*Hptw. Bd. XIV, S. 188*) (BAYER & Co., D. R. P. 225982; *C.* **1910** II, 1105; *Frdl.* **10**, 752). — Granatrote Krystalle. — Löslich in Pyridin mit violettroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak auf 150° Amino-anthrapyrimidon (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3774). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

CO
N NH
C
CO
NH_2

1.4 - Diamino - anthrachinon - N.N' - dicarbonsäurediäthylester, [Anthrachinonylen - (1.4)] - diurethan $C_{20}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Gibt beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° [2-Nitro-anthrachinonylen-(1.4)]-diurethan (S. 467) (Höchster Farbw., D. R. P. 254185; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 561); dieselbe Verbindung

entsteht beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 90° in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562).

1.4-Bis-[anthrachinonyl-(2)-ureido]-anthrachinon $C_{44}H_{24}O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid mit 1 Mol 1.4-Diamino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Braunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. — Färbt aus rotbrauner Küpe rotbraun.

N-Phenyl-N-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-glycin, 1-Amino-4-[carboxymethyl-anilino]-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-4-amino-anthrachinon mit dem Kaliumsalz des N-Phenyl-glycins bei Gegenwart von Kupferchlorür und Magnesiumoxyd in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 270790; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 575). — Dunkelgrüne Nädelchen (aus Chloroform oder Eisessig). F: 235—240°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit blauer, in Chlorsulfonsäure mit violetter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3427) (H. F., D. R. P. 270789; *C.* **1914** I, 1235; *Frdl.* **11**, 574).

$CH—N\cdot C_6H_5$
C
CO
NH_2

3.3'-Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenyl $C_{54}H_{34}O_6N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dichlor-diphenyl, mit 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 230409; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 626). — Stahlblaue Nadeln. — Löst sich in Pyridin mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit dunkelgrüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe blau.

4.4'-Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenyl, N.N'-Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-benzidin $C_{54}H_{34}O_6N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_4-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-diphenyl analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 230409; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 626). — Dunkelblaue Prismen. Löslich in Pyridin mit blauer Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit graubrauner Farbe, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) mit olivgrüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe blaugrün.

[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)]_2NH$ *(S. 201)*. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Eisessig (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1150). — Braune Kryställchen (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Chlorbenzol. — Löslich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe.

Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{17}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)]_2NH$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Natriumsulfid (Höchster Farbw., D. R. P. 255822; **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 615). — Gibt beim Erhitzen mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf ca. 190° und Oxydieren des Reaktionsproduktes mit Natriumhypochlorit einen dunkelolivfarbenen Küpenfarbstoff, der Baumwolle olivgrau färbt.

Bis-[4-anilino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{40}H_{25}O_4N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)]_2NH$. *B.* Durch Kochen von Bis-[4-brom-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Anilin bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Kupferchlorür oder durch Kochen von Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Anilin und Natriumcarbonat (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1135). — Dunkelblaugrüne Nadeln (aus wäßr. Pyridin). Leicht löslich in Xylol, Chlorbenzol und Pyridin. — Löslich in Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe, die beim Erhitzen in Rotviolett umschlägt. — Gibt mit $Na_2S_2O_4$ eine rote Küpe.

Bis-{4-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinonyl-(1)}-amin $C_{56}H_{29}O_8N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4)]_2NH$. *B.* Aus Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-amin und 1-Chlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 262788; *C.* **1913** II, 731; *Frdl.* **11**, 618). — Schwarzviolettes Pulver. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Borsäure blau. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 260—270° einen olivgrauen Küpenfarbstoff.

Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{42}H_{25}O_6N_3 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)]_2NH$. *B.* Aus 1-Chlor-4-benzamino-anthrachinon und 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 239544; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 638). — Gibt mit Chlorsulfonsäure bei 25—30° einen olivgrauen Küpenfarbstoff (B. & Co.; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1224).

1.4-Bis-p-toluolsulfamino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_6N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat (ULLMANN, BILLIG, *A.* **381**, 17). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Unlöslich in Ligroin und Äther, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Benzol und kaltem Pyridin. 1 Tl. löst sich in 200 Tln. siedendem Eisessig. — Löslich in alkoh. Natronlauge mit rotvioletter Farbe.

2-Chlor-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebener) 2-[4-Chlor-2-amino-5-acetamino-benzoyl]-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) auf 190° (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* **1913** II, 193; *Frdl.* 11, 566). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

2.3 - Dichlor - 1.4 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Cl_2(NH_2)_2$ (*S. 202*). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (45% SO_3-Gehalt) auf 80° bildet sich die Verbindung $C_{14}H_4O_6N_2Cl_2S_2$ (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* 11, 569). Liefert mit Natriumphenolat in siedendem Phenol je nach den Reaktionsbedingungen 3-Chlor-1.4-diamino-2-phenoxy-anthrachinon oder 1.4-Diamino-2.3-diphenoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 263423; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* 11, 570).

Verbindung $C_{14}H_4O_6N_2Cl_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Cl_2(N\!:\!SO_2)_2$(?). *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (45% SO_3-Gehalt) auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* 11, 569). — Rote Kryställchen. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 3-Chlor-4-amino-1.2-dioxy-anthrachinon. Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure unterhalb 60° und nachfolgendes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° entsteht 2.3-Dichlor-5-nitro-1.4-diamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* 11, 563). — Löslich in Schwefelsäure mit roter Farbe (B. & Co., D. R. P. 268592).

2.3 - Dichlor - 1.4 - bis - benzamino - anthrachinon $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Cl_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. Liefert beim Kochen mit Naphthalin und wasserfreier Soda die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4641) (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* 10, 721; vgl. a. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438).

2-Brom-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$ (*S. 202*). *B.* Beim Erwärmen von 2-Brom-1-amino-4-p-toluolsulfamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2167). — Blauviolette, metallisch glänzende Krystalle (aus Toluol). F: 234°. Fast unlöslich in heißem Ligroin, sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, löslich in Pyridin. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) auf 75—80° die Verbindung $C_{14}H_5O_6N_2BrS_2$ (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* 11, 569).

Verbindung $C_{14}H_5O_6N_2BrS_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(N\!:\!SO_2)_2$(?). *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1.4-diamino-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) auf 75° bis 80° (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* 11, 569). — Dunkle Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 3-Brom-4-amino-1.2-dioxy-anthrachinon. — Löslich in Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

2 - Brom - 1 - amino - 4 - p - toluidino - anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (*S. 202*). Gibt beim Kochen mit wäßr. Kaliumsulfit-Lösung in Phenol 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (BAYER & Co., D. R. P. 288878; *C.* **1916** I, 86; *Frdl.* 12, 453).

2 - Brom - 1 - amino - 4 - p - toluolsulfamino - anthrachinon $C_{21}H_{15}O_4N_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2166). — Rötlichbraune Blätter (aus Toluol). Fast unlöslich in Ligroin, Äther und Alkohol, ziemlich leicht löslich in der Wärme in Benzol und Eisessig, leicht in Pyridin und Nitrobenzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2-Nitro-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 254185; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* 11, 561). Aus 2-Nitro-1.4-bis-benzamino-anthrachinon durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 90° (BAYER & Co., D. R. P.

267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562). — Grünblaue Nadeln. Löslich in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe (H. F.). — Gibt bei der Reduktion 1.2.4-Triamino-anthrachinon (B. & Co.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos, wird auf Zusatz von Borsäure bei gelindem Erwärmen kornblumenblau und auf Zusatz von Formaldehyd grünblau (B. & Co.; H. F.). — Sulfat. Orangerote Krystalle (B. & Co).

2-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{13}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,5) auf 1.4-Bis-acetamino-anthrachinon unterhalb 25° (Höchster Farbw., D. R. P. 254185; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 561). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 237° (Zers.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb und wird auf Zusatz von Formaldehyd blau.

2-Nitro-1.4-bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{17}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,42) auf 1.4-Bis-benzamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei 90° (Bayer & Co., D. R. P. 267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562). — Orangefarbene Nadeln. — Liefert beim Kochen mit wasserfreiem Natriumcarbonat in Naphthalin 6-Benzamino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4383) (Höchster Farbw., D. R. P. 286094; *C.* **1915** II, 568; *Frdl.* **12**, 457). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (B. & Co.).

[2-Nitro-anthrachinonylen-(1.4)]-diurethan $C_{20}H_{17}O_8N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Nitrieren von [Anthrachinonylen-(1.4)]-diurethan mit Salpetersäure (D: 1,5) unterhalb 25° (Höchster Farbw., D. R. P. 254185; *C.* **1913** I, 197; *Frdl.* **11**, 561) oder mit Salpetersäure (D: 1,42) bei 90° in Nitrobenzol (Bayer & Co., D. R. P. 267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562). — Orangerote Nadeln (aus Xylol). F: 230—232° (H. F.; B. & Co.). — Gibt beim Erwärmen mit 90%iger Schwefelsäure 2-Nitro-1.4-diamino-anthrachinon (B. & Co.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs schwach gelb, später orangerot und wird auf Zusatz von Formaldehyd grünblau (H. F.; B. & Co.).

5-Nitro-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die Verbindung $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(N:SO_2)_2$ (S. 462) unterhalb 60° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (Bayer & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 563). Durch Erwärmen von 5-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon mit ca. 70%iger Schwefelsäure (B. & Co.). — Beim Ersatz der Aminogruppen durch Hydroxylgruppen entsteht 5-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon. — Sulfat. Dunkelviolette Prismen (aus Nitrobenzol). Löslich in Pyridin mit violettblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos.

5-Nitro-1.4-bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{13}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Nitrieren von 1.4-Bis-acetamino-anthrachinon mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10° (Bayer & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 563). — Rote Krystalle. — Die Lösung in Pyridin ist gelbrot. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2.3-Dichlor-5-nitro-1.4-diamino-anthrachinon $C_{14}H_7O_4N_3Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6Cl_2(NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die Verbindung $C_6H_4(CO)_2C_6Cl_2(N:SO_2)_2$ (S. 466) unterhalb 60° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° (Bayer & Co., D. R. P. 268984; *C.* **1914** I, 588; *Frdl.* **11**, 563). — Stahlblaue Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe. — Gibt bei der Reduktion 2.3-Dichlor-1.4.5-triamino-anthrachinon. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

1.5-Diamino-anthrachinon.

1.5-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 203)*. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Ammoniak im Rohr auf 225° (Ullmann, Kertész, *B.* **52**, 553). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von Bariumchlorid auf 180—186° im Autoklaven (Höchster Farbw., D. R. P. 273810; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 411). — Gibt mit Brom und Wasser bei Zimmertemperatur 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (Scholl, Eberle, Tritsch, *M.* **32**, 1055 Anm. 2). Gibt beim Kochen mit 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). Beim Erhitzen mit Glycid in Eisessig auf 95° entsteht 1.5-Bis-[β.γ-dioxy-propylamino]-anthrachinon oder 1.5-Bis-[β.β'-dioxy-isopropylamino]-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Liefert mit Salpeterschwefelsäure bei nachfolgendem Erwärmen mit viel Wasser einen braunen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 220032; *C.* **1910** I, 1308; *Frdl.* **9**, 718). Gibt beim Kochen mit Epichlorhydrin und Eisessig ein chlorhaltiges Kondensationsprodukt (B. & Co., D. R. P. 218571; *C.* **1910** I, 877; *Frdl.* **9**, 714; vgl. a. B. & Co., D. R. P. 235312), das durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei 30° einen roten Wollfarbstoff liefert

(B. & Co., D. R. P. 220627; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 715). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Perchlormethylmercaptan: BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680; mit p-Chinon: CASSELLA & Co., D. R. P. 267416, 269801; *C.* **1913** II, 2069; **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 633, 634; mit α-Naphthochinon: C. & Co., D. R. P. 267414, 267415; *C.* **1913** II, 2069; *Frdl.* **11**, 631, 632; mit [4-Chlor-phenyl]-[anthrachinonyl-(2)]-keton: Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 628; mit Oxalsäuredimethylester: B. & Co., D. R. P. 270579; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11**, 625; mit Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3): C. & Co., D. R. P. 280712; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 475; mit 2-Chloracetamino-anthrachinon: BASF, D. R. P. 248997; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 626. Über Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl. Bd. II, S. 353. Verwendung der Diazoverbindung zum Färben von Baumwolle: WEDEKIND & Co., D. R. P. 261872, 261873; *C.* **1913** II, 393; *Frdl.* **11**, 472, 473; zum Färben von Seide: W. & Co., D. R. P. 257610; *C.* **1913** I, 1244; *Frdl.* **11**, 728.

1-Amino-5-methylamino-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 205)*. Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 193° (GATTERMANN, *A.* **393**, 171).

1-Amino-5-dimethylamino-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und Dimethylamin (GATTERMANN, *A.* **393**, 171). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 222°.

1-Amino-5-anilino-anthrachinon $C_{20}H_{14}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von Bariumchlorid auf 180—186° (Höchster Farbw., D. R. P. 273810; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 411).

1.5-Dianilino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 205)*. Lichtabsorption von festem und dampfförmigem 1.5-Dianilino-anthrachinon: KOENIGSBERGER, KÜPFERER, *Ann. phys.* [4] **37**, 603, 626. — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271947; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 656; Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 251845; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 627.

1.5-Bis-[2.4.6-trinitro-anilino]-anthrachinon, 1.5-Bis-pikrylamino-anthrachinon $C_{26}H_{12}O_{14}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und Pikrylchlorid in heißem Nitrobenzol (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 376). — Orangerote Nädelchen (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 340°. — Färbt aus brauner Küpe Baumwolle dunkelgrün.

1.5-Di-o-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Gibt mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol bei 160—170° einen blauen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 283724; *C.* **1915** I, 1103; *Frdl.* **12**, 474).

1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 206)*. Lichtabsorption des Dampfes: KOENIGSBERGER, KÜPFERER, *Ann. phys.* [4] **37**, 626. — Einw. von Oxalylchlorid: BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255. — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 271947; *C.* **1914** I, 1388; *Frdl.* **11**, 656.

1.5-Bis-benzylamino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und Benzylchlorid bei 170—180° (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 382). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Toluol). F: 225°. Löslich in Toluol mit dunkelroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80—90° eine in Wasser mit roter Farbe lösliche Sulfonsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

1.5-Bis-[4-chlor-benzylamino]-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und 4-Chlor-benzylchlorid in heißem Nitrobenzol (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 383). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 271—272°. Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Nitrobenzol. — Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

1.5-Bis-[β.γ-dioxy-propylamino]-anthrachinon oder 1.5-Bis-[β.β'-dioxy-isopropylamino]-anthrachinon $C_{20}H_{22}O_6N_2 = HO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ oder $(HO\cdot CH_2)_2CH\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und Glycid (Syst. No. 2380) in Eisessig bei 95° (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Braune Krystalle. Löslich in Pyridin mit roter Farbe. — Löslich in konz. Schwefelsäure bei 90° mit blauvioletter Farbe.

1.5-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und 2 Mol 1-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 213501; *C.* **1909** II, 1100; *Frdl.* **9**, 781). Aus

1.5-Dichlor-anthrachinon und 2 Mol 1-Amino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 230407; *C.* **1911** I, 439; *Frdl.* **10**, 639). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure eine Oxyverbindung (violette Blättchen; die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure blau) (Höchster Farbw., D. R. P. 249938; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **10**, 635). — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 213501, 228992, 230407; *C.* **1909** II, 1100; **1911** I, 106, 439; *Frdl.* **9**, 781; **10**, 639, 644; Höchster Farbw., D. R. P. 240080, 251021; *C.* **1911** II, 1623; **1912** II, 1245; *Frdl.* **10**, 639; **11**, 616; CASSELLA & Co., D. R. P. 249000; *C.* **1912** II, 400; *Frdl.* **11**, 621; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1226.

1.5-Bis-acetamino-anthrachinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 207)*. Verwendung als Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 649.

1-p-Toluidino-5-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 207)*. Einw. von Oxalylchlorid: BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255.

1-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-5-benzamino-anthrachinon $C_{35}H_{20}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Amino-5-benzamino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 764). — Löslich in Pyridin mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit grüngrauer Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe kupferrot.

1.5-Bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 207)*. {Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht 4.8-Bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 213500; *C.* **1909** II, 1514}; vgl. dazu B. & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646). — Verwendung als Küpenfarbstoff: B. & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 649; als Lackfarbstoff: B. & Co., D. R. P. 233073; *C.* **1911** I, 1095; *Frdl.* **10**, 652; vgl. a. WEDEKIND & Co., D. R. P. 284888; *C.* **1915** II, 211; *Frdl.* **12**, 288; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1220.

1.5-Bis-[4-nitro-benzamino]-anthrachinon $C_{28}H_{16}O_8N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und 4-Nitro-benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* **1910** II, 932; *Frdl.* **9**, 1197). — Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Baumwolle in der Küpe gelbbraun.

1.5-Bis-[benzyl-benzoyl-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{30}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)(C_6H_5\cdot CO)N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Bis-benzylamino-anthrachinon und Benzoylchlorid bei 90—100° (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 384). — Zinnoberrote Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 293°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Unlöslich in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung.

1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-ureido]-anthrachinon $C_{44}H_{24}O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid mit 1 Mol 1.5-Diamino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Braunes Pulver. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Färbt aus rotbrauner Küpe braun.

1.5-Bis-[carboxymethyl-amino]-anthrachinon, [Anthrachinonylen-(1.5)]-diglycin $C_{18}H_{14}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon, Chloressigsäure und Natriumacetat bei 170—175° (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 386). — Dunkelrote Nädelchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Löslich in Alkalien mit tief rotvioletter, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit roter Farbe. — Färbt Wolle weinrot.

[4-Benzamino-anthrachinonyl-(1)]-[5-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{42}H_{25}O_6N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Amino-4-benzamino-anthrachinon und 5-Chlor-1-benzamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 239544; *C.* **1911** II, 1396; *Frdl.* **10**, 638). — Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 40° einen braunen Küpenfarbstoff, der Baumwolle rotbraun färbt (B. & Co.; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1227).

1.5-Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{56}H_{32}O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon durch Kondensation mit 2 Mol 4-Nitro-1-amino-anthrachinon, nachfolgende Reduktion und Benzoylierung des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P.

228992; *C.* **1911** I, 106; *Frdl.* **10**, 644). Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon (B. & Co.). — Die Lösung in siedendem Chinolin ist violett. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Färbt Baumwolle in der Küpe violett.

1.5-Bis-benzolsulfamino-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_6N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dichlor-anthrachinon und Benzolsulfamid in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat in Nitrobenzol auf 200—210° (ULLMANN, D. R. P. 224982; *C.* **1910** II, 702; *Frdl.* **10**, 586). — Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in siedendem Nitrobenzol.

1.5-Bis-β-anthrachinonsulfamino-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_{10}N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-chlorid mit 1.5-Diamino-anthrachinon in Nitrobenzol (SEER, WEITZENBÖCK, *M.* **31**, 375). — Gelbe Nädelchen (aus Chinolin). F: 391°. Sehr wenig löslich in Nitrobenzol. — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Gibt aus dunkelroter Küpe schwach rote Färbungen.

2-Chlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{17}O_4N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Liefert mit Kaliumpersulfat und rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 15° 3(oder 7)-Chlor-4.8-bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646).

4-Chlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{17}O_4N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Braunrote Prismen (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9**, 764). Löslich in Pyridin mit gelber Farbe. — Liefert mit rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) und Kaliumpersulfat unterhalb 15° 5-Chlor-4.8-bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunoliv (B. & Co., D. R. P. 220581).

2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$ *(S. 208)*. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon mit 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). — Liefert beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumcarbonat und Kupfercarbonat die Verbindung obenstehender Formel (Syst. No. 4641) (Höchster Farbw., D. R. P. 266945; *C.* **1913** II, 1907; *Frdl.* **11**, 655).

2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Br_4 = H_2N\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH_2$ *(S. 209)*. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und Brom in Wasser bei Zimmertemperatur (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* **32**, 1055). — Durch Diazotieren in konzentrierter schwefelsaurer Lösung bei 0° und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure erhält man 4.6.8-Tribrom-5-oxy-anthradichinon-(1.2;9.10)-diazid-(1) (Syst. No. 2200) (SCH., E., TR.). Gibt beim Kochen mit 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558).

2.6-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH_2$ *(S. 210)*. *B.* Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf 1.5-Dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221), neben 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 560).

4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)NH_2$ *(S. 210)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel.

1.6-Diamino-anthrachinon.

1.6-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-2-amino-anthrachinon oder 1.6-Dinitro-anthrachinon mit Natriumsulfid (ECKERT, *M.* **35**, 296). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 292°. Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen der Diazoverbindung mit Wasser 1.6-Dioxy-anthrachinon.

1.7-Diamino-anthrachinon.

1.7-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit konz. Ammoniak auf 230° (BATTEGAY, CLAUDIN, *Bl.* [4] **29**, 1030). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol oder Anisol). F: 290° (B., CL.). Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (B., CL.). — Liefert beim Erhitzen

mit 62%iger Salpetersäure auf 110° und nachfolgenden Kochen mit viel Wasser einen braunen Wollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 220032; *C.* **1910** I, 1308; *Frdl.* **9**, 718). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (B., CL.).

1.8-Diamino-anthrachinon.

1.8-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 212)*. Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit p-Chinon: CASSELLA & Co., D. R. P. 269801; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 634; mit [4-Chlor-phenyl]-[anthrachinonyl-(2)]-keton: Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 628; mit Oxalsäuredimethylester: BAYER & Co., D. R. P. 270579; *C.* **1914** I, 931; *Frdl.* **11**, 625.

1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ *(S. 213)*. Einw. von Oxalylchlorid: BAYER & Co., D. R. P. 282490; *C.* **1915** I, 583; *Frdl.* **12**, 255.

1.8-Bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 214)*. Verwendung zur Herstellung von Körperfarben: BAYER & Co., D. R. P. 233073; *C.* **1911** I, 1095; *Frdl.* **10**, 652.

1.8-Bis-[anthrachinonyl-(2)-ureido]-anthrachinon $C_{44}H_{24}O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid mit 1 Mol 1.8-Diamino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 236375; *C.* **1911** II, 322; *Frdl.* **10**, 662). — Braunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Färbt aus rotbrauner Küpe gelbbraun.

2.3-Diamino-anthrachinon.

2.3-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ *(S. 215)*. Durch Erwärmen mit Amylnitrit in Eisessig auf dem Wasserbad erhält man 5.6-Phthalyl-benztriazol (Syst. No. 3888) (BAYER & Co., D. R. P. 254745; *C.* **1913** I, 357; *Frdl.* **11**, 648). Beim Kochen mit Anthrachinon-aldehyd-(2) in Pyridin entsteht 2-Anthrachinonyl-(2)-5.6-phthalylbenzimidazolin, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 3632) (BASF, D. R. P. 261737; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 644). Beim Kochen mit konz. Ameisensäure bildet sich 5.6-Phthalyl-benzimidazol (Syst. No. 3598) (SCHAARSCHMIDT, *A.* **407**, 186; B. & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10**, 757). Beim Erhitzen mit Benzoesäure in konz. Schwefelsäure auf 150—160° oder beim Kochen mit Benzoylchlorid erhält man 2-Phenyl-5.6-phthalyl-benzimidazol (Syst. No. 3604) (SCH., *A.* **407**, 187). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit ω.ω-Dichlor-2-methyl-anthrachinon: SCH., D. R. P. 251480; *C.* **1912** II, 1505; *Frdl.* **11**, 645; BASF, D. R. P. 261737; mit Schwefelkohlenstoff: B. & Co., D. R. P. 271745; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11**, 624; mit Glyoxylsäure: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647; mit Benzanthron-carbonsäure-(6) (Ergw. Bd. X, S. 382): SCH., D. R. P. 254023; *C.* **1913** I, 199; *Frdl.* **11**, 703; mit 2.4-Dibrom-isatin: B. & Co., D. R. P. 251956; *C.* **1912** II, 1592; *Frdl.* **11**, 643.

2.6-Diamino-anthrachinon.

2.6-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$ *(S. 215)*. *B.* Durch 24-stündiges Erhitzen von 2.6-Dichlor-anthrachinon mit 25%igem Ammoniak auf 200° bei Gegenwart von Kupfersulfat (BASF, D. R. P. 295624; *C.* **1917** I, 295; *Frdl.* **13**, 398). Die Bildung aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak verläuft mit besserer Ausbeute bei Zusatz von Kupfersulfat (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551) oder von Bariumchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 273810; *C.* **1914** I, 1903; *Frdl.* **12**, 411). — Gibt in wäßr. Suspension mit 4 Mol Brom 1.3.5.7-Tetrabrom-2.6-diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). Diazotiertes 2.6-Diamino-anthrachinon liefert mit Natriumhypochlorit ein bräunlichgelbes Pulver (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 262076; *C.* **1913** II, 396; *Frdl.* **11**, 549). Beim Kochen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit Benzotrichlorid und Schwefel oder mit Benzotrichlorid und Natriumsulfid oder Schwefelwasserstoff in Naphthalin entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4641) (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635); diese Verbindung erhält man auch beim Erhitzen mit Benzalchlorid und Schwefel (BASF, D. R. P. 267523; *C.* **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 636). Beim Erhitzen mit 1.3.5.7-Tetrabrom-2.6-diamino-anthrachinon und Schwefelsäure auf ca. 195° erhält man 3.7-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261270). — Überführung in Farbstoffe durch Kondensation mit Chloranil: CASSELLA & Co., D. R. P. 269801; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**,

634; mit 2-Chlor-benzoylchlorid: BASF, D. R. P. 238158; *C.* **1911** II, 1083; *Frdl.* **10**, 722; mit Phosgen: H. F., D. R. P. 238550; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 670; mit Perchlormethylmercaptan: BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680; mit Kaliumxanthogenat: Ch. F. G.-E., D. R. P. 291984; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 403; mit Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3): C. & Co., D. R. P. 280712; *C.* **1915** I, 75; *Frdl.* **12**, 475. Über Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1255.

2-Amino-6-benzalamino-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_2N_2$ $= H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit Benzaldehyd (AGFA, D. R. P. 232712; *C.* **1911** I, 1092; *Frdl.* **10**, 732). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel in Naphthalin auf 220—225° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4383).

2.6-Bis-benzalamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_2N_2$ $= C_6H_5\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit Benzaldehyd (AGFA, D. R. P. 232711; *C.* **1911** I, 1092; *Frdl.* **10**, 731). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel in Naphthalin auf 220—225° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4641).

2.6 - Bis - [anthrachinonyl - (1) - amino] - anthrachinon, Indanthrenrot G $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ (*S. 215*). Absorptionsspektrum in Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. — Verwendung zur Herstellung von Küpenfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 228992; *C.* **1911** I, 106; *Frdl.* **10**, 644.

2.6-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Diamino-anthrachinon mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kaliumcarbonat auf ca. 300° (Höchster Farbw., D. R. P. 257811; *C.* **1913** I, 1248; *Frdl.* **11**, 613). — Orangebraunes Pulver. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Färbt Baumwolle und Wolle aus rotbrauner Küpe bräunlichorange.

1.5 - Dichlor - 2.6 - diamino - anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = H_2N\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH_2$. Diese Konstitution kommt der im *Hptw.*, *S. 216*, als x.x-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon beschriebenen Verbindung zu (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

1.5 - Dichlor - 2.6 - bis - benzamino - anthrachinon $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 1.5-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon mit Benzoylchlorid (BASF, D. R. P. 236857; *C.* **1911** II, 323; *Frdl.* **10**, 721). — Liefert beim Kochen mit Naphthalin in Gegenwart von wasserfreier Soda und Kupferpulver die Verbindung der obenstehenden Formel (Syst. No. 4641) (BASF; vgl. a. NAWIASKY, *Z. ang. Ch.* **26** III, 438).

1.5-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 3.7-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Schwefelsäure auf ca. 180° (BAYER & Co., D. R. P. 275299, *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415). — Orangefarbenes Pulver. Schwer löslich in Nitrobenzol. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—185° 3.7-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon. Gibt mit p-Toluidin eine blaurote Schmelze.

3.7-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot NH_2$. *B.* Durch $1^1/_2$-stündiges Erhitzen von 1.5-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—185° (BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 415). Durch Erhitzen von 1.3.5.7-Tetrabrom-2.6-diamino-anthrachinon mit 2.6-Diamino-anthrachinon und Schwefelsäure auf ca. 195° (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 4.8-Dibrom-3.7-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—190° (BASF, D. R. P. 263395; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 555). — Gelbe Nadeln (B. & Co.). Schmilzt nicht bis 360° (BASF). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co.). Unlöslich in Wasser und Alkalien (BASF). — Reagiert nicht mit Anilin (BASF, D. R. P. 263395). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos; die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.; BASF).

1.3.5.7-Tetrabrom-2.6-diamino-anthrachinon $C_{14}H_6O_2N_2Br_4 = H_2N \cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$. *B.* Beim Bromieren von 2.6-Diamino-anthrachinon mit 4 Mol Brom in Wasser (BASF, D. R. P. 261270; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 558). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 360° (BASF). — Liefert beim Kochen mit Benzoylchlorid in Naphthalin die Verbindung obenstehender Formel (Syst. No. 4641) (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 337). Gibt beim Erhitzen mit 2.6-Diamino-anthrachinon und Schwefelsäure auf ca. 195° 3.7-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon (BASF).

1.5-Dinitro-2.6-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 2.6-Dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) bei gewöhnlicher Temperatur (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 259432; *C.* **1913** I, 1742; *Frdl.* **11**, 560). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. — Gibt bei der Reduktion 1.2.5.6-Tetraamino-anthrachinon.

2.7-Diamino-anthrachinon.

2.7-Diamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ *(S. 216)*. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit 25%igem wäßrigen Ammoniak im Autoklaven auf 200° bei Gegenwart von Kupfersulfat (BASF, D. R. P. 256515; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 551). — Löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Schwefelsäure. — Bei langsamem Erwärmen mit 2 Mol Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—190° entsteht 3.6-Dibrom-2.7-diamino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 261271; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 559). Beim Kochen mit Benzotrichlorid und Schwefel erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4641) (BASF, D. R. P. 264943; *C.* **1913** II, 1441; *Frdl.* **11**, 635). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Kaliumxanthogenat: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291984; *C.* **1916** I, 1287; *Frdl.* **13**, 403; mit 2-Chloracetamino-anthrachinon: BASF, D. R. P. 248997; *C.* **1912** II, 399; *Frdl.* **11**, 626. Über Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen vgl. a. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl., No. 1255.

2.7-Bis-benzalamino-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH{:}N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N{:}CH \cdot C_6H_5$. Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel einen gelben Küpenfarbstoff (AGFA, D. R. P. 232711; *C.* **1911** I, 1092; *Frdl.* **10**, 731).

2.7-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dichlor-anthrachinon mit 2 Mol 2-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Kaliumcarbonat auf 320—340° (Höchster Farbw., D. R. P. 257811; *C.* **1913** I, 1248; *Frdl.* **11**, 613). — Braunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Färbt Baumwolle und Wolle aus rotbrauner Küpe bräunlichorange.

3.6-Dibrom-2.7-diamino-anthrachinon $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$. *B.* Bei langsamem Erwärmen von 2.7-Diamino-anthrachinon mit 2 Mol Brom in Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—190° (BASF, D. R. P. 261271; *C.* **1913** II, 194; *Frdl.* **11**, 559). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 4.5-Dibrom-3.6-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Schwefelsäure (D: 1,71) auf 180—190° (BASF, D. R. P. 263395; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 555). — Braune Krystalle (aus Anilin). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Reagiert nicht mit Anilin (BASF, D. R. P. 263395). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Triaminoderivate des Anthrachinons.

1.2.3-Triamino-anthrachinon $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH_2)_3$ *(S. 216)*. F: 325° (Zers.) (SCHOLL, EBERLE, TRITSCH, *M.* **32**, 1044). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 155—160° 5-Amino-2.3-dioxy-6.7-phthalyl-chinoxalin (Syst. No. 3774); reagiert analog mit Benzil, Naphthochinon-(1.2), Phenanthrenchinon und Isatin (SCH., E., T.). Überführung in einen schwarzen Küpenfarbstoff durch Kondensation mit Glyoxylsäure: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 264043; *C.* **1913** II, 1185; *Frdl.* **11**, 647.

1.2.4-Triamino-anthrachinon $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH_2)_3$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-1-amino-anthrachinon und wäßr. Ammoniumsulfid-Lösung auf dem Wasserbad (TERRES, *M.* **41**, 608). Durch Reduktion von 2-Nitro-1.4-diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 267445; *C.* **1914** I, 88; *Frdl.* **11**, 562). — Blaurotes Pulver. Schmilzt nicht bis 300° (T.). —

Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad 6-Amino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzimidazol (Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 238982; *C.* **1911** II, 1288; *Frdl.* **10,** 759); diese Verbindung entsteht auch durch Erwärmen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol und Behandeln der entstandenen Benzoylverbindung mit konz. Schwefelsäure bei 150° (B. & Co., D. R. P. 238981; *C.* **1911** II, 1287; *Frdl.* **10,** 757). — Beim Erhitzen mit Aceton, Acetophenon, Benzophenon und Anthron entstehen Verbindungen der nebenstehenden Formel (B. & Co., D. R. P. 264290; *C.* **1913** II, 1350; *Frdl.* **11,** 646). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit Schwefelkohlenstoff: B. & Co., D. R. P. 271745; *C.* **1914** I, 1319; *Frdl.* **11,** 624; mit Isatin: B. & Co., D. R. P. 251956; *C.* **1912** II, 1592; *Frdl.* **11,** 643.

NH·CR_1R_2 / CO / CO / ·NH / NH_2

4-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-1.5-bis-benzamino-anthrachinon $C_{42}H_{25}O_6N_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon und 2-Amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9,** 764). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, in Pyridin mit brauner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe braun.

Tetraaminoderivate des Anthrachinons.

1.4.5.8-Tetra-p-toluidino-anthrachinon $C_{42}H_{36}O_2N_4$ = $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$ *(S. 218).* *B.* Beim Erhitzen von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 172464; *Frdl.* **8,** 316). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1.4.5.8-Tetrakis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{70}H_{36}O_{10}N_4$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH]_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Aus 4 Mol 1-Amino-anthrachinon und 1 Mol 1.4.5.8-Tetrachlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 262788; *C.* **1913** II, 731; *Frdl.* **11,** 618). — Schwarzes Pulver. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 270° einen olivgrünen Küpenfarbstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichig blauer Farbe.

1.5-Diamino-4.8-bis-benzamino-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_4N_4$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 1.5-Dinitro-4.8-bis-benzamino-anthrachinon mit Schwefelnatrium (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Dunkelviolette Nadeln (BAYER & Co., D. R. P. 220581; *C.* **1910** I, 1472; *Frdl.* **9,** 764). — Gibt mit 2-Chlor-anthrachinon einen graugrünen Küpenfarbstoff. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Pyridin mit blauer Farbe.

2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2$ = $(H_2N)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2)_2$ *(S. 219).* *B.* Aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinons (Syst. No. 2221) durch Einwirkung von siedendem Dimethylanilin, neben anderen Produkten (ZINKE, *M.* **34,** 1008). — Blaue Nadeln oder Rhomboeder (aus siedendem Anilin oder Chinolin). Schmilzt nicht bis 360°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser zuerst in Rot, dann in Violett und Blau umschlägt.

2. *Aminoderivate des Phenanthrenchinons* $C_{14}H_8O_2$.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-phenanthrenchinon $C_{28}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-phenanthrenchinon und 1-Amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von wasserfreier Soda und Kupferoxyd (BASF, D. R. P. 222206; *C.* **1910** II, 49; *Frdl.* **10,** 622). — Violettbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe.

CO·CO / ·NH·$C_6H_3(CO)_2C_6H_4$

2-Benzamino-phenanthrenchinon $C_{21}H_{13}O_3N$ = $(O:)_2C_{14}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Amino-phenanthrenchinon und Benzoylchlorid in Nitrobenzol bei 100° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109,** 626). — Rötliche Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 295°. — Färbt Baumwolle in der Küpe rötlich.

Oxalsäure-bis-[phenanthrenchinonyl-(2)-amid], N.N'-Di-phenanthrenchinonyl-(2)-oxamid $C_{30}H_{16}O_6N_2$ = $(O:)_2C_{14}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus 2-Amino-phenanthrenchinon und Oxalylchlorid in Nitrobenzol bei 80—90° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109,** 626). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 295°.

Phthalsäure-bis-[phenanthrenchinonyl-(2)-amid], N.N'-Di-phenanthrenchinonyl-(2)-phthalamid $C_{36}H_{20}O_6N_2 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{14}H_7(:O)_2$. *B.* Aus 2-Amino-phenanthrenchinon und Phthalylchlorid in Nitrobenzol bei 100—105° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 626). — Blaßorange Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 295°. — Färbt Baumwolle in der Küpe gelblich.

4-Amino-phenanthrenchinon $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-phenanthrenchinon durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des entstandenen 4-Amino-9.10-dioxy-phenanthrens mit Luftsauerstoff (SCHMIDT, SCHAIRER, *B.* **44**, 742). — Schwarzes Pulver mit rotem Oberflächenschimmer. Zeigt keinen Schmelzpunkt. — Der Staub reizt beim Einatmen zum Niesen.

CO·CO
NH_2

x-Brom-x-[4-nitro-anilino]-phenanthrenchinon $C_{20}H_{11}O_4N_2Br = (O:)_2C_{14}H_6Br\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dibrom-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Dimethylanilin und wenig Kupferpulver auf 160° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 625). — Rotvioletter Niederschlag (aus Aceton + Äther). Schmilzt nicht bis 280°.

2-Nitro-x-anilino-phenanthrenchinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von x-Brom-2-nitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit Anilin bei Gegenwart von Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 624). — Blauschwarz. Schmilzt nicht bis 300°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 125—130° eine nicht näher beschriebene Sulfonsäure, die chromgebeizte Wolle olivgrün färbt. — Färbt Wolle dunkelblau.

4-Nitro-x-anilino-phenanthrenchinon $C_{20}H_{12}O_4N_2 = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von x-Brom-4-nitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit Anilin bei Gegenwart von Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 624). — Schwarz, amorph. Schmilzt nicht bis 300°. — Färbt Wolle schwarz.

3-Brom-x-nitro-x-amino-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_4N_2Br = (O:)_2C_{14}H_5Br(NO_2)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 420) mit wäßr. Ammoniak (D: 0,907) auf dem Wasserbad (SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 435). — Braun. F: 280—282° (Zers.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

3-Brom-x-nitro-x-diacetylamino-phenanthrenchinon $C_{18}H_{11}O_6N_2Br = (O:)_2C_{14}H_5Br(NO_2)\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-x-nitro-x-amino-phenanthrenchinon (s. o.) mit Acetanhydrid in Eisessig (SCHMIDT, LUMPP, *B.* **43**, 436). — Ockergelbes Pulver. F: 260° (Zers.).

x.x-Dinitro-x-anilino-phenanthrenchinon $C_{20}H_{11}O_6N_3 = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)_2(NH\cdot C_6H_5)$. *B.* Beim Kochen von x-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 420) mit Anilin und Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 625). — Schwarzes Pulver. — Färbt Wolle grünlichschwarz.

2.7-Dianilino-phenanthrenchinon $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit Anilin bei Gegenwart von Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 624). — Blauschwarzer Niederschlag (aus Nitrobenzol und Eisessig + Äther). Schmilzt nicht bis 300°. Färbt Wolle blauschwarz.

CO·CO
$C_6H_5\cdot HN\cdot$ … $\cdot NH\cdot C_6H_5$

2.7-Bis-acetamino-phenanthrenchinon $C_{18}H_{14}O_4N_2 = (O:)_2C_{14}H_6(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Diamino-phenanthrenchinon mit Natriumacetat und Acetanhydrid im Rohr auf 160° (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 622). — Schokoladenbraune Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). Schmilzt nicht bis 295°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

2.7-Bis-benzamino-phenanthrenchinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = (O:)_2C_{14}H_6(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.7-Diamino-phenanthrenchinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 627). — Ziegelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 295°. — Färbt Baumwolle in der Küpe braunorange.

x.x-Dianilino-phenanthrenchinon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = (O:)_2C_{14}H_6(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dibrom-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit Anilin und Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 624). — Blau, amorph. Schmilzt nicht bis 300°. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,84) auf 110—120° eine nicht näher beschriebene Sulfonsäure, die Wolle grün färbt. — Färbt Wolle grünblau.

x.x-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-phenanthrenchinon $C_{42}H_{22}O_6N_2 = (O:)_2C_{14}H_6[NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$. *B.* Durch Kochen von 1 Mol x.x-Dibrom-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit 2 Mol 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von wasserfreier Soda und Kupferoxyd in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 222206; *C.* 1910 II, 49; *Frdl.* 10, 622). — Braunes Krystallpulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird auf Zusatz von Borsäure blau.

x.x-Dibenzidino-phenanthrenchinon $C_{38}H_{28}O_2N_4 = (O:)_2C_{14}H_6(NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dibrom-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 419) mit Benzidin und Natriumacetat bei Gegenwart von Kupferchlorid in Nitrobenzol (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 626). — Schwarzes nichtschmelzendes Pulver.

3-Chlor-x.x-diamino-phenanthrenchinon $C_{14}H_9O_2N_2Cl = (O:)_2C_{14}H_5Cl(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Brom-x.x-dinitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 420) mit Zinn und konz. Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Luft in konz. Natriumdicarbonat-Lösung (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 437). — Grauschwarz. Löslich in Alkohol mit blauer Farbe.

Dioxim $C_{14}H_{11}O_2N_4Cl = C_{14}H_5\cdot Cl(NH_2)_2(:N\cdot OH)_2$. Blauschwarzes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 264° (Zers.) (SCHMIDT, LUMPP, *B.* 43, 438).

x-Nitro-x.x-dianilino-phenanthrenchinon $C_{26}H_{17}O_4N_3 = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von x.x-Dibrom-x-nitro-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 420) mit Anilin und Kupferpulver (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 625). — Färbt Wolle schwarz.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate des 1-Methyl-anthrachinons* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$.

4-Anilino-1-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon mit Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (HELLER, *B.* 45, 795). — Rötlichschwarze Nadeln und Stäbchen (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. Unlöslich in rauchender Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe.

4-p-Toluidino-1-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (HELLER, *B.* 45, 796). — Dunkelrote Stäbchen (aus Aceton und Eisessig). F: 159—160°.

4-[8-Amino-naphthyl-(1)-amino]-1-methyl-anthrachinon, N-[4-Methyl-anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.8) $C_{25}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-methyl-anthrachinon mit Naphthylendiamin-(1.8) in Amylalkohol bei Gegenwart von Kupfersalzen und Natriumacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 268454; *C.* 1914 I, 202; *Frdl.* 11, 691). — F: 213—217°. — Liefert beim Erhitzen in Nitrobenzol eine blaue Verbindung, die bei ca. 280° schmilzt. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-anthrachinons* $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$.

1-Amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 221)*. *B.* Durch Erwärmen von 1-p-Toluolsulfamino-2-methyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, BINCER, *B.* 49, 742). In geringer Menge neben 3-Amino-2-methyl-anthrachinon beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 205° (korr.) (U., B.). Schwer löslich in Äther (U., B.). — Bei der Einw. von Natriumnitrit oder Amylnitrit in siedendem Eisessig erhält man zwei Verbindungen $C_{15}H_9O_2N_3$ (S. 477) (BAYER & Co., D. R. P. 269842; *C.* 1914 I, 717; *Frdl.* 11, 651). Einw. von Kaliumkupfercyanür auf diazotiertes 1-Amino-2-methyl-anthrachinon: TERRES, *B.* 46, 1646. Durch Behandeln von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon unterhalb 0° in rauchender Schwefelsäure mit Paraformaldehyd und Einw. von Salpeterschwefelsäure auf die Reaktionsflüssigkeit erhält man 4-Nitro-1-amino-2-methyl-anthrachinon (BASF, D. R. P. 279866; *C.* 1914 II, 1252; *Frdl.* 12, 419). Kondensiert sich mit 2-Chlor-benzaldehyd bei Gegenwart von wasserfreier Soda und Kupferpulver in siedendem Nitrobenzol zu 1-[2-Formyl-anilino]-2-methyl-anthrachinon (F. MAYER, STEIN, *B.* 50, 1321). Gibt mit Äthylenoxyd 1-[β-Oxy-äthylamino]-2-methyl-anthrachinon (S. 477) (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* 1911 II, 171; *Frdl.* 10, 589). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge: Höchster Farbw., D. R. P. 293576; *C.* 1916 II, 440; *Frdl.* 13, 405; durch Erhitzen mit Schwefel und p-Phenylendiamin oder Benzidin: CASSELLA & Co., D. R. P. 283725; *C.* 1915 I, 1034; *Frdl.* 12, 463; mit Schwefel und 2.7-Diamino-naphthalin, p-Nitro-anilin und p-Amino-azobenzol: C. & Co., D. R. P. 287005; *C.* 1915 II, 773; *Frdl.* 12,

463; mit Schwefel und Anilin und β-Naphthylamin: C. & Co., D. R. P. 287523; *C.* **1915** II, 863; *Frdl.* **12**, 465; s. auch *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1277. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (U., B.).

Leichtlösliche Verbindung $C_{15}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von Natriumnitrit oder Amylnitrit in siedendem Eisessig, neben der schwerlöslichen Verbindung $C_{15}H_8O_2N_2$ (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 269842; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 651). Durch Einw. von Pyridin auf 2-Methyl-anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) unter Kühlung (B. & Co.). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 260°. Löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 269842). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Einw. von Halogen: B. & Co., D. R. P. 268505; *C.* **1914** I, 205; *Frdl.* **11**, 653; durch Einw. von Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Antimonpentachlorid, heiße konz. Schwefelsäure und alkoh. Kalilauge: B. & Co., D. R. P. 280840; *C.* **1915** I, 105; *Frdl.* **12**, 460. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelborange, die Lösung in rauchender Schwefelsäure (40% SO_3-Gehalt) rotbraun (B. & Co., D. R. P. 269842).

Schwerlösliche Verbindung $C_{15}H_8O_2N_2$. *B.* Neben der leicht löslichen Verbindung (s. o.) aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von Natriumnitrit oder Amylnitrit in siedendem Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 269842; *C.* **1914** I, 717; *Frdl.* **11**, 651). Beim Kochen von 2-Methyl-anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) mit Wasser (B. & Co.). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol + Pyridin oder aus Schwefelsäure). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 269842). — Überführung in Küpenfarbstoffe s. bei dem schwerlöslichen Isomeren. — Löslich in Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 269842).

1-Anilino-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* (Beim Kochen von 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon mit Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und etwas Kupferacetat (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 743). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 229,5° (korr.). Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Benzol (U., B.). Die gelbe schwefelsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Wasser rot (U., B.). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Erhitzen mit Halogen in Nitrobenzol oder Trichlorbenzol: BASF, D. R. P. 272296; *C.* **1914** I, 1473; *Frdl.* **11**, 668.

1-[β-Oxy-äthylamino]-2-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und Äthylenoxyd bei schwachem Erwärmen mit Eisessig und Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Prismen mit Krystall-Eisessig. Löslich in Pyridin mit blaustichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bei 90° gelb.

2-[2-Methyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzaldehyd $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon, 2-Chlor-benzaldehyd, wasserfreier Soda und Kupferpulver in siedendem Nitrobenzol (F. MAYER, STEIN, *B.* **50**, 1321). — Rotbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Rot übergeht.

[Anthrachinonyl-(2)]-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ *(S. 222)*. *B.* {Aus 2-Chlor-anthrachinon und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon ..... (BASF, D. R. P. 192436; *C.* **1908** I, 572}; vgl. ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 762). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Eisessig, leicht in Chlorbenzol und Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen in Rot übergeht.

Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{30}H_{19}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)]_2NH$. *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon beim Kochen in Nitrobenzol in Gegenwart von Alkaliacetat und Kupfersalzen (BASF, D. R. P. 221125; *C.* **1910** I, 1659; *Frdl.* **10**, 640). — Färbt Baumwolle aus der Küpe rosa.

4.4′-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)-amino]-3.3′-dimethyl-diphenyl $C_{44}H_{32}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)-]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dichlor-3.3′-dimethyl-diphenyl und 2 Mol 1-Amino-2-methyl-anthrachinon beim Kochen in Naphthalin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 230409; *C.* **1911** I, 440; *Frdl.* **10**, 626). — Violettbraunes Krystallmehl. Löst sich in Pyridin mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) erst mit gelbbrauner, dann mit violettroter Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe violett.

1-p-Toluolsulfamino-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon und p-Toluolsulfamid bei Gegenwart von Kaliumacetat und etwas Kupferacetat in Nitrobenzol bei 190° (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 741). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 218° (korr.). Fast unlöslich in

Alkohol und Äther, löslich in Eisessig, Benzol und Nitrobenzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Orange übergeht unter Bildung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon.

4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 222)*. Bei der Einw. von Natriumnitrit in siedendem Eisessig erhält man eine braungelbe Verbindung $C_{15}H_7O_2N_2Cl$, die sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löst (BAYER & Co., D. R. P. 269842; *C.* 1914 I, 717; *Frdl.* 11, 651). Beim Erwärmen des Diazoniumsulfats mit Wasser auf 50° bildet sich eine gelbe Verbindung $C_{15}H_7O_3N_2Cl$, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe löst (B. & Co.).

4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 223)*. Überführung in rote Küpenfarbstoffe durch Kondensation mit 2-Amino-, 2.6- oder 2.7-Diamino-anthrachinon: BASF, D. R. P. 218161; *C.* 1910 I, 704; *Frdl.* 9, 773.

4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 223)*. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Bis-[4-brom-2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3-Gehalt) auf 130° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 232°.

4-Nitro-1-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von Paraformaldehyd und Salpeterschwefelsäure auf 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure (2% SO_3-Gehalt) in der Kälte (BASF, D. R. P. 279866; *C.* 1914 II, 1252; *Frdl.* 12, 419). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln. Die Lösung in Anilin wird bei längerem Kochen blau.

3-Amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130°, neben wenig 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 258° bis 259°. — Gibt mit Perchlormethylmercaptan einen orangefärbenden Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 234922; *C.* 1911 II, 115; *Frdl.* 10, 680).

N.N′-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(3)]-thioharnstoff $C_{31}H_{20}O_4N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure auf 110° (AGFA, D. R. P. 282920; *C.* 1915 I, 773; *Frdl.* 12, 450). — Färbt Baumwolle aus der Küpe orangegelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangebraun.

5.6.7.8-Tetrachlor-3-amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_7O_2NCl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot NH_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Bis-[2-methyl-5-(3.4.5.6-tetrachlor-2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° (AGFA, D. R. P. 281010, *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Blauschwarze Nadeln (aus Nitrobenzol); rote Nadeln (aus o-Dichlorbenzol). F: ca. 315°.

5 (oder 8)-Amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3 (oder 6)-Amino-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit 80%iger Schwefelsäure auf 200° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Ziegelrote Nadeln (aus Benzol). F: 175°.

6 (oder 7)-Amino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_2N = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4 (oder 5)-Amino-4′-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Orangegelbe Nadeln (aus Xylol). F: 256—257°.

1.4-Diamino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1-amino-2-methyl-anthrachinon mit Natriumsulfid (BASF, D. R. P. 279866; *C.* 1914 II, 1252; *Frdl.* 12, 419). Beim Erhitzen des Lactams der 2-[2.5-Diamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 3427) mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) auf 180° (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 566). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 252°.

1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH_2$ *(S. 224)*. *B.* Beim Kochen von 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon[1]) mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3454). — Rote Plättchen (aus Eisessig). F: 201—202°.

1.8-Diamino-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinon[1]) mit wäßr. Natriumsulfid-Lösung (SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT, *B.* **45**, 3454). — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 206° bis 208°.

3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Äthyl-anthrachinons*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot C_2H_5$.

1-Amino-2-äthyl-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-2-äthyl-anthrachinon mit heißer wäßr. Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 695). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 153—154°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. ***Aminoderivate des 1.3-Dimethyl-anthrachinons*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$.

4-Amino-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-1.3-dimethyl-anthrachinon mit heißer wäßriger Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, *B.* **43**, 354). Beim Erhitzen von 5-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') (Syst. No. 1916) mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* **1911** II, 114; *Frdl.* **10**, 584). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 235—236° (SCH.; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.).

2.4-Diamino-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6(CH_3)_2(NH_2)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-1.3-dimethyl-anthrachinon mit heißer wäßriger Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, *B.* **43**, 354). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 230° (Zers.).

4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Propyl-anthrachinons*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$.

1-Amino-2-propyl-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Nitro-2-propyl-anthrachinon mit heißer wäßriger Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 702). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 172—173°. Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Löslich in Eisessig.

2. ***Aminoderivat des 2-Isopropyl-anthrachinons*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3)_2$.

1-Amino-2-isopropyl-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[CH(CH_3)_2] \cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SCHOLL, POTSCHIWAUSCHEG, LENKO, *M.* **32**, 708). — Rote Blätter (aus Eisessig) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Beginnt schon unterhalb des Schmelzpunkts zu sublimieren. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe, die beim Erhitzen in Rotbraun übergeht.

h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 3-[1.3-Dioxo-hydrindyliden-(2)]-indens*** $C_{18}H_{10}O_2$.

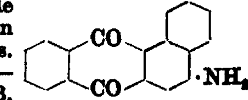
1-Äthylanilino-3-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-inden, „Bindon-äthylanilid" $C_{26}H_{19}O_2N = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C{:}C{<}{CH \atop C_6H_4}{>}C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bindon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 484) und Äthylanilin in siedendem Eisessig (WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50**, 195). — Schwarzblaue, metallglänzende Prismen (aus wäßr. Aceton) F: 181—182°. Unlöslich in Wasser,

[1]) Die von SCHAARSCHMIDT, STAHLSCHMIDT verwendeten 1.5- und 1.8-Dinitro-2-methyl-anthrachinone wurden nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von EDER, WIDMER, BÜTLER (*Helv.* **7**, 848; vgl. auch LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 647, 656) als Gemische erkannt.

sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig mit blauer, in Äther mit blauvioletter Farbe. — Wird durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge oder mit verd. Salzsäure in Bindon und Äthylanilin gespalten. — $C_{26}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln. Wurde nicht ganz rein erhalten. — $C_{26}H_{19}O_2N + 2HCl$. Grüngelbe Tafeln.

2. ***Aminoderivate des Naphthanthrachinons (1.2-Benzo-anthrachinons)*** $C_{18}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CO)_2C_6H_4$.

3-Amino-1.2-benzo-anthrachinon $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlor-1.2-benzo-anthrachinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 441) mit alkoh. Ammoniak unter Druck (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 230455; *C.* 1911 I, 441; *Frdl.* 10, 701). — Überführung in einen grauen Küpenfarbstoff: G. f. chem. Ind. B.



6 (oder 7)-Amino-1.2-benzo-anthrachinon $C_{18}H_{11}O_2N = C_{10}H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4 (oder 5)-Amino-2-α-naphthoyl-benzoesäure (Syst. No. 1916) mit 80%iger Schwefelsäure auf 200—210° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Hellrote Nadeln (aus Xylol). F: 238°.

3'-Amino-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3'-Nitro-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] mit siedender Natriumsulfid-Lösung oder mit siedendem Phenylhydrazin (SCHOLL, *B.* 44, 2375). — Rote Krystalle (aus Toluol oder Nitrobenzol). F: 215°. Unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, Chloroform und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit gelber Farbe.

4' (oder 5')-Amino-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_{10}H_5 \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[6 (oder 7)-Amino-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1916) mit 80%iger Schwefelsäure auf 200—210° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Braunviolette Nadeln (aus Xylol). F: 182°.

3. ***Aminoderivat des Chrysochinons*** $C_{18}H_{10}O_2$.

Die im Hptw. S. 228 neben Textzeile 16—11 v. u. angegebene Formel des Chrysochinons ist durch die nebenstehende zu ersetzen.

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Phenyl-perinaphthindandions-(1.3)*** $C_{19}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Anilino-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3) $C_{25}H_{17}O_2N = C_{10}H_6{<}{CO \atop CO}{>}C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-2-phenyl-perinaphthindandion-(1.3) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 442) mit Anilin (CESÀRIS, *G.* 42 II, 467). — Goldgelbe Flitter (aus Alkohol). F: 225—227°.

2. ***Aminoderivat des 3'-Methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinons]*** $C_{19}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C_{10}H_5 \cdot CH_3$.

4'-Amino-3'-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[6-Amino-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1916) und rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) bei 60° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 530). — Braunrote Blättchen (aus siedendem Eisessig). Sublimiert oberhalb 180°. F: 261—265° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aceton, Nitrobenzol und Pyridin. — Das Diazoniumsulfat gibt mit Kupfer und Acetanhydrid 1.1'-Dimethyl-5.6;5'.6'-diphthalyl-dinaphthyl-(2.2') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 500).

3. Aminoderivat des β-Phenyl-α.γ-dibenzoyl-propans $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_5$.

β-[4-Dimethylamino-phenyl]-α.γ-dibenzoyl-propan $C_{25}H_{25}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Acetophenon mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (McLEAN, WIDDOWS, *Soc.* 105, 2174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—125°.

i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

3-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-hydrindon-(1) (?) $C_{24}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) (s. u.) mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in Aceton oder verd. Alkohol (WEITZ, *A.* 418, 19). — Krystallkrusten (aus Methanol). — Färbt sich in Lösung allmählich rot.

k) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) $C_{24}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalaldehyd und Dimethylanilin in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (WEITZ, *A.* 418, 15). — Granatrote Blättchen (aus Alkohol). F: 163°. Sehr wenig löslich in Ligroin und Petroläther, schwer in Äther, leicht in Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in Sodalösung Benzil-dicarbonsäure-(2.2′) und andere Produkte; bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und wäßr.-alkoh. Natronlauge erhält man 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) und das Lacton der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2643). Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium in Aceton oder verd. Alkohol 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-hydrindon-(1) (?) (s. o.). Addiert 1 Mol Brom. Gibt beim Überleiten von Chlorwasserstoff ein gelbes Dihydrochlorid, das im Vakuum Chlorwasserstoff abspaltet. Durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure entsteht 1-[3-Nitro-4-dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3). Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bildet sich die Verbindung $C_{24}H_{20}ON_2$ (?) (s. u.). Mit Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge erhält man die Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$ (s. u.). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas äther. Salzsäure bilden sich schwarzrote Krystalle vom Schmelzpunkt 181—183°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber bis braunroter Farbe. Die Lösungen zeigen grüne Fluorescenz. Leicht löslich in Eisessig mit dunkelroter Farbe. — Pikrat. Braune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 150° und schmilzt bei 170°. Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

Verbindung $C_{24}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak (WEITZ, *A.* 418, 22). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig + Alkohol oder aus Amylalkohol). Wird gegen 300° dunkel, schmilzt oberhalb 320°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in den meisten Lösungsmitteln.

Verbindung $C_{24}H_{20}O_2N_2$. *B.* Aus 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) und Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge (WEITZ, *A.* 418, 20). — Krystalle (aus Aceton oder Xylol). Färbt sich bei ca. 200° dunkel, schmilzt nicht bis 220°. Löslich in verd. Natronlauge. Löst sich in konz. Salzsäure mit schwach blauer Fluorescenz.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-diacetoxymethyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) $C_{28}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) und Acetanhydrid in konz. Schwefelsäure (WEITZ, *A.* 418, 17). — Feuerrote Prismen (aus Alkohol). F: 172°.

$C_6H_4<^{CO}_{C}\geq C\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$; $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

1-[3-Nitro-4-dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) $C_{24}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4<^{CO}_{C}>C\cdot C_6H_4\cdot CHO$ ($C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(CH_3)_2$). *B.* Aus 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (WEITZ, *A.* 418, 18). — Zinnoberrote Krystalle (aus Alkohol). F: 183°. — Gibt mit Ammoniak eine rotgelbe krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 255°.

l) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-inden, „p-Bindenyl-dimethylanilin" $C_{26}H_{19}O_2N = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}{>}C{:}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{C_6H_4}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bindon mit Dimethylanilin und wasserfreiem Zinkchlorid auf 200° (WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50**, 197). — Dunkelgrüne Prismen (aus wäßr. Aceton), Blättchen (aus Chloroform). F: 234—235°. — Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Eisessig, schwer in Äther. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge und Ansäuern eine Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (?) (s. u.). — Löst sich in starker Salzsäure mit braungelber Farbe und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Verbindung $C_{26}H_{21}O_3N$ (?). *B.* s. oben. Entsteht ferner bei längerem Erhitzen von Bindon mit Zinkchlorid und überschüssigem Dimethylanilin auf 200° (WISLICENUS, SCHNECK, *B.* **50**, 198). — Amorph; kann aus wäßr. Aceton umgelöst werden.

m) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthrachinon, Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-methan $C_{31}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Anthrachinonaldehyd-(2) oder (in geringerer Ausbeute) von ω.ω-Dibrom-2-methyl-anthrachinon mit Dimethylanilin und Zinkchlorid auf dem Wasserbad (ULLMANN, KLINGENBERG, *B.* **46**, 720). — Rote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 240—241° (korr.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht löslich in warmem Benzol und Eisessig mit gelbroter Farbe, sehr leicht in Pyridin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{29}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2(CHO)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon-aldehyd-(2) mit 1-Amino-anthrachinon und Soda in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferpulver auf 210—220° (F. MAYER, LEVIS, *B.* **52**, 1651). — Rotviolette Krystalle (aus Nitrobenzol). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 115—120° den Schwefelsäureester des 9-Oxy-3.4;5.6-diphthalyl-acridans (Syst. No. 3241). Beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon und Mercurisulfat in Nitrobenzol entsteht 9-[Anthrachinonyl-(1)-imino]-3.4;5.6-diphthalyl-acridan (Syst. No. 3237).

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_3$.

1-Amino-2-benzoyl-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak im Autoklaven auf 170—175° (SCHAARSCHMIDT, HERZENBERG, *B.* **51**, 1234). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 190°. — Gibt beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumverbindung mit Kupferpulver auf dem Wasserbad 3.4-Phthalyl-fluorenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 487).

3-Amino-2-benzoyl-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon mit konz. Ammoniak und etwas Kupferpulver im Rohr auf 190—200° (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 567). — Goldglänzende Tafeln (aus Pyridin). F: 331° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin. — Gibt beim Diazotieren und Behandeln der Diazoniumverbindung mit Kupferpulver auf dem Wasserbad 2.3-Phthalyl-fluorenon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 487). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe.

3-p-Toluolsulfamino-2-benzoyl-anthrachinon $C_{28}H_{19}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Chlor-2-benzoyl-anthrachinon und p-Toluolsulfamid in Nitrobenzol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* **47**, 567). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 240° (unkorr.). — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäure 3-Amino-2-benzoyl-anthrachinon.

4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_4$.

1. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen $C_{28}H_{14}O_4$.

1. *Aminoderivate des Dianthrachinonyls-(1.1')* $C_{28}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3 \cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4$.

2.2'-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot C_6H_2(NH_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-2-benzalamino-anthrachinon mit Kupferpulver in Naphthalin auf 220—240° und Behandeln des entstandenen 2.2'-Bis-benzalamino-dianthrachinonyls-(1.1') mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHOLL, DISCHENDORFER, *B.* **51**, 453). — Rote Nadeln (aus Chloroform). Schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Essigester und Aceton. — Liefert beim Erhitzen auf 250° Flavanthren (Syst. No. 3611); diese Verbindung bildet sich auch beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50° oder beim Kochen in Nitrobenzol, Pyridin oder Eisessig.

3.3'-Dibrom-2.2'-bis-benzalamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{42}H_{22}O_4N_2Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C_6HBr(N:CH \cdot C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-2-benzalamino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferpulver auf 220—245° (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 343; U., D. R. P. 248999; **1912** II, 400; *Frdl.* **11**, 708). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 295,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Liefert mit konz. Schwefelsäure in Nitrobenzol Dibromflavanthren der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3611).

O ·Br N N Br· O

3.3'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{56}H_{28}O_8N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4] \cdot C_6H_2[NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4](CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dibrom-dianthrachinonyl-(1.1') und 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupfercarbonat in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 230052; *C.* **1911** I, 362; *Frdl.* **10**, 634). — Dunkelrote Krystalle. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus orangeroter Küpe rot.

4.4'-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot C_6H_2(NH_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion des aus 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon durch Behandeln mit Kupfer erhaltenen 4.4'-Dinitro-dianthrachinonyls-(1.1') (BAYER & Co., D.R.P. 227104; *C.* **1910** II, 1348; *Frdl.* **10**, 643).

4.4'-Bis-benzamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{42}H_{24}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') und Benzoylchlorid in Nitrobenzol bei 180° (BAYER & Co., D.R.P. 227104; *C.* **1910** II, 1348; *Frdl.* **10**, 643). — Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Färbt Baumwolle in der Küpe gelb.

x.x-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{16}O_4N_2$. *B.* Bei der Reduktion des unschmelzbaren x.x-Dinitro-dianthrachinonyls-(1.1') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 495) mit siedender Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1740). — Rotes Pulver.

x.x-Diamino-dianthrachinonyl-(1.1') $C_{28}H_{16}O_4N_2$. *B.* Bei der Reduktion des sich bei 240° zersetzenden x.x-Dinitro-dianthrachinonyls-(1.1') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 495) mit siedender Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, MANSFELD, *B.* **43**, 1741). — Dunkelbraunes Pulver.

2. *Aminoderivate des Dianthrachinonyls-(2.2')* $C_{28}H_{14}O_4$ = $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_3 \cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>C_6H_4$.

1.1'-Diamino-dianthrachinonyl-(2.2') $C_{28}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot C_6H_2(NH_2)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion des aus 2-Halogen-1-nitro-anthrachinon durch Behandeln mit Kupfer erhaltenen 1.1'-Dinitro-dianthrachinonyls-(2.2') (Höchster Farbw., D.R.P. 267833;

C. **1914** I, 91; *Frdl.* **11**, 619). — Rotbraune Flocken. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder Zinkchlorid 1.2;7.8-Diphthalyl-carbazol (Syst. No. 3237). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Formaldehyd in Grünblau übergeht.

x.x-Diamino-dianthrachinonyl-(2.2') $C_{28}H_{16}O_4N_2$. *B.* Bei der Reduktion von x.x-Dinitro-dianthrachinonyl-(2.2') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 495) mit siedender Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, NEOVIUS, *B.* **44**, 1090). — Rotbraunes Pulver. Schmilzt nicht bis 400°. — Färbt Baumwolle aus dunkelrotbrauner Küpe braunrot.

2. Aminoderivate des 2.2'-Dimethyl-dianthrachinonyls-(1.1') $C_{30}H_{18}O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(CH_3)\cdot C_6H_2(CH_3){<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4$.

x.x - Diamino - 2.2'- dimethyl - dianthrachinonyl - (1.1') $C_{30}H_{20}O_4N_2$. *B.* Bei der Reduktion von x.x-Dinitro-2.2'-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1') (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 496) mit siedender Natriumsulfid-Lösung (SCHOLL, *B.* **43**, 348). — Dunkelrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in siedendem Eisessig und Xylol. — Gibt mit alkoh. Kalilauge bei 145° einen dunkelbraunen Küpenfarbstoff (wahrscheinlich Diamino-pyranthron). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

I. Oxy-oxo-amine.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

4-Amino-2-methoxy-benzaldehyd $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-methoxy-toluol durch Kochen mit Natriumdisulfid in alkoh. Lösung, neben 4-Amino-2-methoxy-toluol (BLANKSMA, *R.* **29**, 408). — Krystalle (aus Wasser). F: 136°. Die Krystalle verwandeln sich nach einiger Zeit in ein unschmelzbares Produkt.

[Formel: Benzolring mit CHO, $\cdot O\cdot CH_3$, NH_2]

4-Acetamino-2-methoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Amino-2-methoxy-benzaldehyd und Acetanhydrid (BLANKSMA, *R.* **29**, 408). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Benzol und Petroläther.

2. ***Aminoderivate des 3-Oxy-benzaldehyds*** $C_7H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

2-Amino-3-methoxy-benzaldoxim $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3-methoxy-benzaldoxim mit Ferrosulfat und Natronlauge in der Kälte (F. MAYER, *B.* **45**, 1108). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 136—137°.

[Formel: Benzolring mit CH:N·OH, $\cdot NH_2$, $\cdot O\cdot CH_3$]

6-Amino-3-methoxy-benzaldoxim $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldoxim mit Ferrosulfat und Natronlauge (F. MAYER, *B.* **45**, 1110). — Gelbliche Blätter (aus Benzol). F: 115—116°.

[Formel: Benzolring mit CH:N·OH, $H_2N\cdot$, $\cdot O\cdot CH_3$]

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate des 2-Oxy-acetophenons*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$.

5-Amino-2-oxy-acetophenon, 4-Amino-2-acetyl-phenol $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 235*). — $2C_8H_9O_2N + H_2SO_4$. F: 150° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124).

[Formel: Benzolring mit CO·CH₃, ·OH, $H_2N\cdot$]

5-Amino-2-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 235)*. Vgl. darüber auch KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124.

4-Amino-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Acetamino-2-acetyl-phenoxyessigsäure mit Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2215). — Blaßbraune Nadeln mit 1—1,5 Mol H_2O (aus Wasser). Färbt sich wasserfrei bei 125° dunkel und zersetzt sich bei ca. 145°. Löslich in heißem Wasser und heißem absolutem Alkohol. — Gibt, in Wasser suspendiert, mit Eisenchlorid eine purpurrote Färbung.

Methylester $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurer 4-Amino-2-acetyl-phenoxyessigsäure und Methanol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2215). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, löslich in Aceton. — Gibt, in Wasser suspendiert, mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. — $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$. Perlmutterartige Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 204—207° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Amid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem 4-Amino-2-acetyl-phenoxyessigsäuremethylester mit Alkohol und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2428). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 138—139° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, löslich in Aceton, schwer löslich in Benzol. Die Lösung in verd. Salzsäure ist farblos. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

5-Acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 235)*. *B.* Aus Phenacetin und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Monoklin.

5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenon $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 235)*. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 180° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124).

4-Acetamino-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon mit Chloressigsäure und Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2215). — Grünlichgraue Nadeln (aus Essigsäure). F: 223—226° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgelber Farbe.

5-Acetamino-2-oxy-acetophenonoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(CH_3):N\cdot OH$ *(S. 235)*. F: 160° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124).

ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon $C_8H_8O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 235)*. Reizt die Schleimhäute stark (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung Anhydro-[ω-chlor-2-oxy-acetophenon-diazohydroxyd-(5)] (Syst. No. 2200). Gibt bei der Einw. von Phenylhydrazin salzsaures 5-Amino-2-oxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon. — $C_8H_8O_2NCl + HCl$. Blättchen. F: 210° (Zers.).

ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$ *(S. 235)*. Reizt die Schleimhäute stark (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Liefert in Eisessig bei der Einw. von konz. Salpetersäure ω-Chlor-x-nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon. Gibt mit überschüssigem Phenylhydrazin zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 120° 5-Acetamino-2-oxy-phenylglyoxal-bis-phenylhydrazon; beim Erhitzen mit weniger Phenylhydrazin auf höhere Temperatur entsteht ein bei 247° schmelzendes Produkt.

Carbanilsäure-[4-acetamino-2-chloracetyl-phenylester] $C_{17}H_{15}O_4N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon und Phenylisocyanat im Rohr bei 100—110° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2125). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenonoxim $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2Cl$. Krystalle. F: 195° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2125). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Ammoniak und Natronlauge mit schwach gelber Farbe.

ω-Chlor-5-benzamino-2-oxy-acetophenon $C_{15}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon in alkoh. Lösung bei gelindem Erwärmen (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Krystalle (aus Benzol). F: 203°.

ω-Chlor-5-benzamino-2-benzoyloxy-acetophenon $C_{22}H_{16}O_4NCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen von ω-Chlor-5-benzamino-2-oxy-acetophenon mit Benzoylchlorid auf 170° (KUNCKELL, *C.* **1913** II, 2124). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166—167°. Unlöslich in Alkali.

ω-Chlor-5-benzamino-2-oxy-acetophenonoxim $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2Cl$. Blättchen (aus Äther). F: 197° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2125). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Chloroform, Äther und Benzol.

Carbanilsäure-[4-(ω-phenyl-ureido)-2-chloracetyl-phenylester] $C_{22}H_{18}O_4N_3Cl$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon und Phenylisocyanat im Rohr bei 100—110° (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2125). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 204°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

ω-Brom-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3NBr$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Phenacetin und Bromacetylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 41, 1833 Anm.). — Gelblichgrauer Niederschlag (aus Chloroform + Ligroin). F: 133—135° (geringe Zers.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, weniger in siedendem Chloroform. — Die gelbliche Lösung in Alkohol wird durch Eisenchlorid tief olivgrün, durch Natronlauge orangerot gefärbt.

x-Nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 235).* Vgl. dazu auch KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2124.

x-Nitro-5-acetamino-2-äthoxy-acetophenon $C_{12}H_{14}O_5N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 235).* Vgl. dazu auch KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2124.

ω-Chlor-x-nitro-5-amino-2-oxy-acetophenon $C_8H_7O_4N_2Cl$ = $H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen von ω-Chlor-x-nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon mit Salzsäure (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2125). — Purpurrote Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wirkt stark ätzend auf die Schleimhäute der Nase und der Augen. — $C_8H_7O_4N_2Cl + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen.

ω-Chlor-x-nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon $C_{10}H_9O_5N_2Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf ω-Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon in Eisessig unter starker Kühlung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2124). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther. — Zersetzt sich an der Luft.

ω-Chlor-x-nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenonoxim $C_{10}H_{10}O_5N_3Cl$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2Cl$. Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 230° (Zers.) (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2125). Löslich in Alkohol und Methanol, sehr wenig löslich in Äther. Löst sich in Alkalien mit hellrötlicher Farbe unter Abspaltung des Chlors.

ω-Chlor-x-nitro-5-benzamino-2-oxy-acetophenon $C_{15}H_{11}O_5N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf ω-Chlor-5-benzamino-2-oxy-acetophenon in Eisessig unter starker Kühlung (KUNCKELL, *C.* 1913 II, 2125). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

ω-Amino-2-oxy-acetophenon, 2-Oxy-phenacylamin $C_8H_9O_2N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von ω-Phthalimido-2-methoxy-acetophenon mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* 97, 2518). — Bei der Einw. von Sodalösung auf das Hydrojodid entsteht 2.5-Bis-[2-oxy-phenyl]-pyrazin. Das Hydrojodid liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin 1-Benzoyl-indoxyl. — $C_8H_9O_2N + HI$. Tafeln (aus Essigester + Alkohol). F: 255°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester.

2. *Aminoderivate des 4-Oxy-acetophenons* $C_8H_8O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$.

ω-Amino-4-oxy-acetophenon, 4-Oxy-phenacylamin $C_8H_9O_2N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 235).* *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen von salzsaurem ω-Amino-4-methoxy-acetophenon mit 38%iger Salzsäure auf 160—170° im Rohr (MANNICH, HAHN, *B.* 44, 1547); in besserer Ausbeute entsteht das Hydrojodid durch Kochen von ω-Amino-4-methoxy-acetophenon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (M., THIELE, *Ar.* 253, 193). Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* 97, 2520). — Bei der Verbrennung sublimieren gelbe Nadeln (M., H.). Bei der Hydrierung des Hydrochlorids in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle entsteht salzsaures Aminomethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol (M., TH.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* 1911 I, 28. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 242° (Zers.) (M., H.). — $C_8H_9O_2N + HI$. Nadeln (aus Essigester). F: 230° (TU.). Leichter löslich in organischen Lösungsmitteln als das Hydrochlorid.

ω-Amino-4-methoxy-acetophenon, 4-Methoxy-phenacylamin $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus dem Additionsprodukt von ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon und Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 313) durch längere Einw. von alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1547). Das Hydrochlorid entsteht aus ω-Phthalimido-4-methoxy-acetophenon beim Kochen mit konz. Salzsäure (TUTIN, *Soc.* **97**, 2509). — Bei der Einw. von Alkali auf eine wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin (TU.). Bei der Hydrierung des Hydrochlorids in Wasser bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle entsteht Aminomethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (M., THIELE, *Ar.* **253**, 190). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 204° (Zers.) (TU.), 197° (Zers.) (M., H.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (M., H.). Die wäßr. Lösung färbt sich auf Zusatz von Ammoniak rot und scheidet allmählich orangefarbene Nadeln ab, die beim Eindampfen mit Salzsäure das ursprüngliche Salz zurückbilden. — $C_9H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Blättchen. F: 74° (TU.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 171° (TU.). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 225—228° (Zers.) (TU.). — Pikrat. Gelbe krystallwasserhaltige Blättchen. F: 185° (Zers.) (TU.).

ω-Dimethylamino-4-oxy-acetophenon, Dimethyl-[4-oxy-phenacyl]-amin $C_{10}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrojodid entsteht durch Kochen von ω-Dimethylamino-4-methoxy-acetophenon-hydrojodid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (VOSWINCKEL, *B.* **45**, 1005; D. R. P. 248385; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 1009). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 142°. Schwer löslich in Äther. — Beim Erhitzen des Hydrojodids mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und rotem Phosphor im Rohr auf 125° entsteht Hordenin (S. 236). — $C_{10}H_{13}O_2N + HI$. Nadeln (aus Aceton-Äther + wenig absol. Alkohol). F: 176°.

ω-Dimethylamino-4-methoxy-acetophenon, Dimethyl-[4-methoxy-phenacyl]-amin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Dimethylamin-Lösung auf ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon (VOSWINCKEL, *B.* **45**, 1004; D. R. P. 248385; *C.* **1912** II, 300; *Frdl.* **11**, 1009). — Öl. Erstarrt in Kältemischung. F: ca. 30°. — $C_{11}H_{15}O_2N + HI$. Prismen (aus Wasser). F: 150°.

Bis-[4-oxy-phenacyl]-amin $C_{16}H_{15}O_4N = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 2.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* **97**, 2522). — Rote Krystalle. Sehr unbeständig. — Das Hydrochlorid liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 2.6-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin. — $C_{16}H_{15}O_4N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 279°. In Alkohol weniger, in Wasser leichter löslich als das Hydrojodid. — $C_{16}H_{15}O_4N + HI$. Nadeln. F: 251° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{15}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 259° (Zers.). — $2C_{16}H_{15}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. F: 230° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{15}O_4N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 169°.

Bis-[4-methoxy-phenacyl]-amin $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$. *B.* Durch Erhitzen von ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon mit alkoh. Ammoniak auf 110°, neben anderen Produkten (TUTIN, *Soc.* **97**, 2507). — $C_{18}H_{19}O_4N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 256°.

ω-Benzamino-4-methoxy-acetophenon, N-[4-Methoxy-phenacyl]-benzamid $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-4-methoxy-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1304). — Nadeln (aus Benzol). F: 113°. — Liefert bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure 2-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-oxazol und andere Produkte.

ω-Cinnamoylamino-4-methoxy-acetophenon $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Cinnamoylchlorid auf das Zinnchlorid-Doppelsalz des ω-Amino-4-methoxy-acetophenons in Kalilauge (LISTER, ROBINSON, *Soc.* **101**, 1305). — Prismen (aus Äther). F: 153—154°. — Liefert bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure 5-[4-Methoxy-phenyl]-2-styryl-oxazol.

ω-Carbäthoxyamino-4-[carbäthoxy-oxy]-acetophenon, [4-(Carbäthoxy-oxy)-phenacyl]-carbamidsäureäthylester $C_{14}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Amino-4-oxy-acetophenon-hydrochlorid und Chlorameisensäureäthylester in Natronlauge (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1547). — Blättchen. F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

3. *Aminoderivate des ω-Oxy-acetophenons* $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Amino-ω-oxy-acetophenon, 4-Amino-benzoylcarbinol, 4-Amino-phenacylalkohol $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 236)*. *B.* {Aus 4-Amino-ω-acetoxy-acetophenon .... (KUNCKELL, *B.* **33**, 2646}; *C.* **1912** I, 135). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 199°.

4-Amino-ω-acetoxy-acetophenon, [4-Amino-phenacyl]-acetat $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 236)*. Vgl. dazu auch KUNCKELL, *C.* **1912** I, 135.

4-Amino-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Amino-phenacyl]-benzoat $C_{15}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. F: 188° (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* **21**, 434; *C.* **1912** I, 135). Leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4-Acetamino-ω-oxy-acetophenon, 4-Acetamino-phenacylalkohol $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ *(S. 236)*. Goldgelb flimmernde Krystalle. F: 176° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). Löslich in Wasser. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 223°.

4-Acetamino-ω-phenoxy-acetophenon, Phenyl-[4-acetamino-phenacyl]-äther $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Chlor-4-acetamino-acetophenon und Phenol in alkoholischer, alkalischer Lösung (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

4-Acetamino-ω-acetoxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-acetat $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ *(S. 236)*. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther und Benzol (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134).

4-Acetamino-ω-benzoyloxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-benzoat $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 236)*. Vgl. dazu auch KUNCKELL, *C.* **1912** I, 134.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat des 2-Oxyacetyl-toluols (ω-Oxy-2-methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Acetamino-2-acetoxyacetyl-toluol, 5-Acetamino-ω-acetoxy-2-methyl-acetophenon $C_{13}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-5-acetamino-2-methyl-acetophenon mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1215). — Nadeln. F: 94°.

CH_3; $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; $NH \cdot CO \cdot CH_3$

2. ***Aminoderivat des 3-Oxyacetyl-toluols (ω-Oxy-3-methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

4-Acetamino-3-acetoxyacetyl-toluol, 6-Acetamino-ω-acetoxy-3-methyl-acetophenon $C_{13}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von ω-Chlor-6-acetamino-3-methyl-acetophenon mit Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 1214). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Wasser.

CH_3; $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; $NH \cdot CO \cdot CH_3$

3. ***Aminoderivate des 4-Oxyacetyl-toluols (ω-Oxy-4-methyl-acetophenons)*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

2-Acetamino-4-acetoxyacetyl-toluol, 3-Acetamino-ω-acetoxy-4-methyl-acetophenon $C_{13}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 238)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). Löslich in Äther.

CH_3; $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; $CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$

2-Acetamino-4-benzoyloxyacetyl-toluol, 3-Acetamino-ω-benzoyloxy-4-methyl-acetophenon $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 238)*. F: 130° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4. Aminoderivat des Äthyl-[2-oxy-β-phenäthyl]-ketons $C_{11}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$.

Äthyl-[β-anilino-β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton $C_{17}H_{19}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylal-anilin und Methyläthylketon in alkoh. Lösung bei jahrelangem Aufbewahren (CH. MAYER, *Bl.* [4] **19**, 432). — Krystalle (aus Benzol). F: 232°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Geht beim Kochen mit wenig Piperidin in Benzol in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 184° über. Aus der kirschroten Lösung in kalter konz. Schwefelsäure wird durch Wasser ein dunkelviolettes, bei 130° (Zers.) schmelzendes Pulver gefällt, dessen Lösungen in Ätzalkalien farblos sind.

5. Aminoderivate des 4-Oxy-caprophenons $C_{12}H_{16}O_2$ = HO·C_6H_4·CO·$[CH_2]_4$·CH_3.

ε-Amino-4-methoxy-caprophenon $C_{13}H_{19}O_2N$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·$[CH_2]_5$·NH_2. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus ε-Phthalimido-4-methoxy-caprophenon durch Kochen mit Kalilauge und Verseifen der erhaltenen N-[ε-Anisoyl-n-amyl]-phthalamidsäure mit siedender 10%iger Salzsäure (Böttcher, *B.* **46**, 3162). — Öl. — $C_{13}H_{19}O_2N$ + HCl. Blätter (aus Alkohol). F: 166°. — $C_{13}H_{19}O_2N$ + HCl + $AuCl_3$. Orangegelbe Krystalle. F: 118° (Zers.). — 2$C_{13}H_{19}O_2N$ + 2HCl + $PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 212° (Zers.). — Pikrat. Blätter. F: 135°.

ε-[ω-Phenyl-thioureido]-4-methoxy-caprophenon, N-Phenyl-N'-[ε-anisoyl-n-amyl]-thioharnstoff $C_{20}H_{24}O_2N_2S$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·$[CH_2]_5$·NH·CS·NH·C_6H_5. *B.* Aus ε-Amino-4-methoxy-caprophenon und Phenylsenföl (Böttcher, *B.* **46**, 3163). — Tafeln (aus Alkohol). F: 123°.

ε-Benzolsulfamino-4-methoxy-caprophenon $C_{19}H_{23}O_4NS$ = CH_3·O·C_6H_4·CO·$[CH_2]_5$·NH·SO_2·C_6H_5. Prismen (aus Alkohol). F: 142° (Böttcher, *B.* **46**, 3163).

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivate des Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketons [4-Acetyl-naphthols-(1)]*** $C_{12}H_{10}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CO·CH_3.

Aminomethyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Aminoacetyl-naphthol-(1), 4-Oxy-1-glycyl-naphthalin $C_{12}H_{11}O_2N$ = HO·$C_{10}H_6$·CO·CH_2·NH_2. *B.* Durch Erhitzen von Aminomethyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (Madinaveitia, *Bl.* [4] **25**, 606). — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. Vasomotorische Wirkung: M.

Aminomethyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Aminoacetyl-naphthol-(1)-methyläther, 4-Methoxy-1-glycyl-naphthalin $C_{13}H_{13}O_2N$ = CH_3·O·$C_{10}H_6$·CO·CH_2·NH_2. *B.* Aus Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton durch Behandeln mit Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung und Reduzieren des Reaktionsproduktes mit Zinnchlorür und Salzsäure (Madinaveitia, *Bl.* [4] **25**, 605). — $C_{13}H_{13}O_2N$ + HCl. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. Vasomotorische Wirkung: M.

2. ***Aminoderivate des Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketons [2-Acetyl-naphthols-(1)]*** $C_{12}H_{10}O_2$ = HO·$C_{10}H_6$·CO·CH_3.

Methyl-[4-amino-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 239)*. Bei gelindem Erwärmen mit Acetanhydrid erhielt Friedländer (*B.* **28**, 1949) eine bei 107° schmelzende Verbindung, während Torrey, Cardarelli (*Am. Soc.* **32**, 1482) auch bei Anwendung von überschüssigem Acetanhydrid ein bei 212° schmelzendes Monoacetylderivat $C_{14}H_{13}O_3N$ (gelbliche Nadeln; löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol) erhielten. Das bei 212° schmelzende Monoacetylderivat entsteht auch bei der Einw. von Thioessigsäure auf 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) (T., C.).

OH · CO·CH_3 · NH_2

Methyl-[4-benzalamino-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Benzalamino-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{19}H_{15}O_2N$ = C_6H_5·CH:N·$C_{10}H_5$(OH)·CO·CH_3. *B.* Aus 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) und Benzaldehyd in absol. Alkohol (Torrey, Cardarelli, *Am. Soc.* **32**, 1482). — Gelbbraune Platten. F: 159°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

Methyl-[4-cinnamalamino-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Cinnamalamino-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{21}H_{17}O_2N$ = C_6H_5·CH:CH·CH:N·$C_{10}H_5$(OH)·CO·CH_3. *B.* Aus 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1) und Zimtaldehyd in Alkohol (Torrey, Cardarelli, *Am. Soc.* **32**, 1483). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Aminoderivate des 4-Oxy-benzophenons $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2'-Amino-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2'-Amino-4-methoxy-benzophenon durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (STOERMER, GAUS, *B.* **45**, 3106). — Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Benzol und Äther, leichter in Alkohol. Löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe.

4'-Dimethylamino-4-methoxy-benzophenon $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von [4-Methoxy-benzoesäure]-anilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit warmer verdünnter Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 295495; *C.* **1917** I, 150; *Frdl.* **13**, 339). — Krystalle (aus Benzol). F: 133°. — Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit 1-Äthyl-2-phenyl-indol und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit p-Anisidin: H. F.

4'-Diäthylamino-4-oxy-benzophenon $C_{17}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von [4-Nitro-benzoesäure]-anilid mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid, Behandeln des Reaktionsproduktes mit warmer verdünnter Säure und aufeinanderfolgendes Reduzieren, Diazotieren und Verkochen (Höchster Farbw., D. R. P. 295495; *C.* **1917** I, 150; *Frdl.* **13**, 339). — F: 188°. — Überführung in einen violetten Farbstoff: H. F.

2. Aminoderivate des Phenyl-[α-oxy-benzyl]-ketons (Benzoins) $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[α-oxy-benzyl]-keton, 4-Dimethylamino-benzoin $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. JENKINS, BIGELOW, BUCK, *Am. Soc.* **52**, 5198. — *B.* Beim Kochen von Benzaldehyd und 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (STAUDINGER, *B.* **46**, 3537). — Krystalle (aus Methanol). F: 163—164°. — Liefert mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid 4.4'-Bis-dimethylamino-ms-phenyl-desoxybenzoin (S. 406).

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-chlor-α-oxy-benzyl]-keton, 4'-Chlor-4-dimethylamino-benzoin $C_{16}H_{16}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. JENKINS, *Am. Soc.* **53**, 3115. — *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-benzaldehyd und 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (STAUDINGER, *B.* **46**, 3538). — Krystalle (aus Methanol). F: 127—128°.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. *Aminoderivat des 2-Oxy-β-phenyl-propiophenons* $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Dibrom-5-acetamino-2-oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propiophenon, 4-Nitro-5'-acetamino-2'-oxy-chalkondibromid $C_{17}H_{14}O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-5'-acetamino-2'-oxy-chalkon und Brom in Chloroform (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2677). — Gelbe Nadeln. F: 125°.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$ [Formel: Benzolring mit OH und $NH\cdot CO\cdot CH_3$]

2. *Aminoderivat des β-Oxy-β-phenyl-propiophenons* $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

α-Chlor-4-acetamino-β-oxy-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{16}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHCl\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf α-Phenyl-α'-[4-acetamino-benzoyl]-äthylenoxyd (JÖRLANDER, *B.* **50**, 1464). — Blätter (aus Alkohol). F: 206° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit der berechneten Menge Natrium in alkoh. Lösung α-Phenyl-α'-[4-acetamino-benzoyl]-äthylenoxyd.

4. Aminoderivat des 2-Oxy-β-p-tolyl-propiophenons $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Dibrom-5-acetamino-2-oxy-β-p-tolyl-propiophenon, 5'-Acetamino-2'-oxy-4-methyl-chalkondibromid $C_{18}H_{17}O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5'-Acetamino-2'-oxy-4-methyl-chalkon und Brom in Chloroform (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2679). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$ [Formel: Benzolring mit OH und $NH\cdot CO\cdot CH_3$]

5. Aminoderivat des p-Tolyl-[β-oxy-β-p-tolyl-propyl]-ketons $C_{18}H_{20}O_2$ $= CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH_3$.

p-Tolyl-[α.γ-diamino-β-oxy-β-p-tolyl-propyl]-keton $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem p-Tolacylamin (S. 380) durch Einw. von konz. Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre (RÜDENBURG, *B.* **46**, 3557). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). Sintert bei 100—101° und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 120° (Zers.). — Gibt bei langsamem Erhitzen auf 100° „Bis-[anhydro-p-tolacylamin]" (3-Amino-2.4-di-p-tolyl-pyrrol, Syst. No. 3400). Liefert in Alkohol bei der Einw. von verd. Salpetersäure ein Nitrat der Zusammensetzung $C_{18}H_{20}ON_2 + 2HNO_3$(?) [hellgelbes Krystallpulver; schmilzt unter Verpuffen bei 121°].

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivate des Oxy-oxo-perinaphthindens $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CH$$

Amino-oxy-oxo-perinaphthinden $C_{13}H_9O_2N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}\geqslant C \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Oxy-oxo-perinaphthinden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391) in siedender Essigsäure (ERRERA, *G.* **43** I, 583; **44** II, 18). — Braune Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 260°. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Löst sich leicht in Alkalihydroxyden. Die Lösungen in Wasser und Alkalihydroxyden sind violett, in verd. Säuren und konz. Schwefelsäure gelb. — Zersetzt sich bei längerer Einw. von Alkali. Liefert bei der Oxydation mit Bromwasser Perinaphthindantrion-(1.2.3). Gibt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure Dioxy-oxo-perinaphthinden (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 646) und eine Verbindung $C_{26}H_{13}O_3N$

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} C_{10}H_6 \cdot C \cdot NH \cdot C—CO \\ CO—C—O—C—C_{10}H_6 \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CO—C \cdot NH \cdot C—CO \\ C_{10}H_6 \cdot C—O—C—C_{10}H_6 \end{array}$$

(Formel I oder II; Syst. No. 4298). Liefert mit Benzaldehyd ein unbeständiges orangefarbenes Produkt.

Anhydroverbindung des Trimethyl-[oxy-oxo-perinaphthindenyl]-ammoniumhydroxyds $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C}\geqslant C—N(CH_3)_3$ (C—O). *B.* Aus Amino-oxy-oxo-perinaphthinden und Dimethylsulfat in konz. Kalilauge (ERRERA, *G.* **44** II, 23). — Braungelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 187—188° (korr.). Leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol, sehr wenig in Ligroin. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

Acetamino-oxy-oxo-perinaphthinden $C_{15}H_{11}O_3N = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}\geqslant C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Kochen von Amino-oxy-oxo-perinaphthinden mit überschüssigem Acetanhydrid (ERRERA, *G.* **44** II, 22). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Petroläther und Wasser. Löst sich leicht in Alkalicarbonaten mit gelber Farbe.

2. Aminoderivate des 2-Oxy-ω-benzal-acetophenons (2′-Oxy-chalkons) $C_{15}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

5-Acetamino-2-oxy-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon, 4-Chlor-5′-acetamino-2′-oxy-chalkon $C_{17}H_{14}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon und 4-Chlorbenzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2678). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol.

$$C_6H_4Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)(NH \cdot CO \cdot CH_3)$$

5-Acetamino-2-oxy-ω-[2-nitro-benzal]-acetophenon, 2-Nitro-5′-acetamino-2′-oxy-chalkon $C_{17}H_{14}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon und 2-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 20° (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2676). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

5-Acetamino-2-oxy-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-5′-acetamino-2′-oxy-chalkon $C_{17}H_{14}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon und 4-Nitro-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 20° (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2677). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 204°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Brom in Chloroform 4-Nitro-5′-acetamino-2′-oxy-chalkondibromid.

3. Aminoderivat des 2-Oxy-ω-[4-methyl-benzal]-acetophenons (2′-Oxy-4-methyl-chalkons) $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

5-Acetamino-2-oxy-ω-[4-methyl-benzal]-acetophenon, 5′-Acetamino-2′-oxy-4-methyl-chalkon $C_{18}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon und p-Toluylaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2679). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Äther und Chloroform, weniger in Benzol und Ligroin. — Liefert mit Brom in Chloroform 5′-Acetamino-2′-oxy-4-methyl-chalkondibromid.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)(NH\cdot CO\cdot CH_3)$

e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-2-oxy-fuchson, Anhydro-[4′.4″-bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylcarbinol] $C_{23}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C:C<\begin{matrix}C(OH):CH\\CH:CH\end{matrix}>CO$. Vgl. hierzu den Artikel 4′.4″-Bis-dimethylamino-2.4-dioxy-triphenylcarbinol (S. 344).

f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

2(oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9), 2(oder 3)-Dimethylamino-ms-phenyl-oxanthranol $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Phenylmagnesiumbromid auf 2-Dimethylamino-anthrachinon in Benzol + Äther in der Siedehitze (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 55). — Gelbe Blättchen (aus Pyridin). F: 270°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in Benzol, löslich in Eisessig, leicht löslich in Pyridin. — Gibt mit Schwefelsäure eine zuerst granatrote, dann blaue Färbung.

Methyläther $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(O\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 (oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9) durch Kochen mit Methanol in Gegenwart von Salzsäure (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 57). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leichter löslich in siedendem Alkohol als 2 (oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9).

Äthyläther $C_{24}H_{23}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)(O\cdot C_2H_5)\\CO\end{matrix}>C_6H_3\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 2 (oder 3)-Dimethylamino-10-oxy-10-phenyl-anthron-(9) durch Kochen mit Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 58). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 169°.

10-Oxy-10-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron, ms-[4-Dimethylamino-phenyl]-oxanthranol $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ *(S. 244)*. Gibt mit Dimethylanilin in Eisessig 10.10-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron-(9) (S. 409) (PÉRARD, *A. ch.* [9] **8**, 57 Anm.).

g) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan, 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan $C_{28}H_{25}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2](OH)\\C(C_6H_5)_2\end{matrix}>O$ *(S. 244)*. Zur Konstitution vgl. PÉRARD, *A. ch.* [9] **7**, 345. — *B.* Zur Bildung aus dem normalen und aus dem Pseudomethylester der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure vgl. P., *A. ch.* [9] **7**, 361, 399. Bei der Oxydation

von 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol (P., *A. ch.* [9] 8, 34) oder 2-[4-Dimethylamino-α-oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (P., *A. ch.* [9] 7, 374) mit Chloranil in siedendem Benzol. — Liefert bei der Einw. von Salzsäure 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylchlormethan (P., *A. ch.* [9] 7, 365), bei der Einw. von verd. oder konz. Schwefelsäure den Schwefelsäureester des 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinols (P., *A. ch.* [9] 7, 364). Gibt beim Kochen mit Dimethylanilin in Eisessig 1.1-Diphenyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan (Syst. No. 2641) (P., *A. ch.* [9] 7, 382). — $2C_{28}H_{25}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nädelchen. F: 190—200° (Zers.).

Methyläther $C_{29}H_{27}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](O \cdot CH_3)}{C(C_6H_5)_2} > O$ (*S. 245*). *B.* Zur Bildung vgl. PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 368. — Löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Methanol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Läßt sich mit Natriumamalgam und Alkohol nicht reduzieren. Wird in Benzol-Lösung durch Schwefelsäure in 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (S. 492) übergeführt. Gibt mit Hydroxylamin das Oxim des 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinols (s. u.).

Äthyläther $C_{30}H_{29}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](O \cdot C_2H_5)}{C(C_6H_5)_2} > O$ (*S. 245*). Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 175° (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 370).

Schwefelsäureester des 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinols $C_{28}H_{25}O_5NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Behandeln von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol mit verd. Schwefelsäure (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 364). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 140—150° (Zers.).

Oxim des 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinols bezw. 5-Hydroxylamino-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan, 3-Hydroxylamino-1.1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan $C_{28}H_{26}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](NH \cdot OH)}{C(C_6H_5)_2} > O$. *B.* Durch Kochen von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol, dessen Methyläther oder Äthyläther mit Hydroxylaminhydrochlorid und Kaliumacetat in salzsäurehaltigem Methanol oder Alkohol (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 367). — Blättchen. F: 179° (Zers.). — Liefert mit verd. Salzsäure 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol.

2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-diäthylamino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan, 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalan $C_{30}H_{29}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2](OH)}{C(C_6H_5)_2} > O$. *B.* Durch Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf den Methylester der 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1916) in Äther (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 403). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Reagiert analog dem 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (S. 492).

Methyläther $C_{31}H_{31}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2](O \cdot CH_3)}{C(C_6H_5)_2} > O$. *B.* Durch Kochen von 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (s. o.) mit Methanol und einigen Tropfen Salzsäure (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 405). — Prismen. F: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Geht in siedendem Alkohol in den Äthyläther (s. u.) über.

Äthyläther $C_{32}H_{33}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2](O \cdot C_2H_5)}{C(C_6H_5)_2} > O$. *B.* Durch Kochen von 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol oder dessen Methyläther mit Alkohol (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 406). — Nadeln. F: 118°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. — Wird durch konz. Schwefelsäure leicht verseift. Geht beim Kochen mit Methanol in den Methyläther (s. vorangehende Verbindung) über. — $2C_{32}H_{33}O_2N + 2HCl + PtCl_4$.

Oxim des 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinols bezw. 5-Hydroxylamino-2.2-diphenyl-5-[4-diäthylamino-phenyl]-3.4-benzo-2.5-dihydro-furan, 3-Hydroxylamino-1.1-diphenyl-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalan $C_{30}H_{30}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4 < \frac{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2](NH \cdot OH)}{C(C_6H_5)_2} > O$. *B.* Aus 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol oder dessen Äthyläther durch Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 407). — Prismen. F: 205° (bei raschem Erhitzen; Zers.).

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. ***Aminoderivat des 3-Oxy-benzochinons-(1.2)*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$.

6-Nitro-4-nitrosamino-3-oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_6H_4O_6N_4$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem oder bromwasserstoffsaurem 6-Nitro-4-amino-resorcin mit Natriumnitrit in saurer Lösung bei 0° (HELLER, SOURLIS, *B.* 43, 2585). — Dunkelgelbe Tafeln (aus Aceton + Alkohol) oder Krystalle (aus Wasser). Explodiert heftig beim Erhitzen. Leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Chloroform und Ligroin. — Ist in reinem Zustand wochenlang haltbar, zersetzt sich später unter Dunkelfärbung und Entwicklung nitroser Dämpfe. Wird durch rauchende Salzsäure allmählich in die Diazoniumverbindung umgelagert. Löst sich in Natriumacetat- und Kaliumacetat-Lösungen mit dunkelgrüner Farbe; die aus den Lösungen krystallisierenden Salze explodieren bisweilen schon beim Reiben mit dem Glasstab unter Wasser. Wird durch Acetylchlorid und Acetanhydrid nicht verändert. — Die Lösung in wäßr. Aceton gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

O; $O_2N\cdot$; :N·OH; ·OH; NH·NO

2. ***Aminoderivat des 4-Oxy-benzochinons-(1.2)*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$.

5-Amino-4-oxy-benzochinon-(1.2) $C_6H_5O_3N$, Formel I, ist desmotrop mit 5-Amino-2-oxy-benzochinon-(1.4), s. u.

I. O; $H_2N\cdot$; :O; OH — II. O; $H_2N\cdot$; ·OH; O

3. ***Aminoderivate des 2-Oxy-benzochinons-(1.4)*** $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$.

5-Amino-2-oxy-benzochinon-(1.4) bezw. **5-Amino-4-oxy-benzochinon-(1.2)** $C_6H_5O_3N$, Formel II bezw. I (*S. 248*). Gibt mit salzsaurem o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol 3-Amino-2-oxy-phenazin (KEHRMANN, KISSINE, *B.* 47, 3100).

5-Amino-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-(4-acetamino-anilino)-anil]-(4) $C_{21}H_{21}O_2N_5$ (Formel III) s. S. 204.

III. NH; $H_2N\cdot$; ·O·CH_3; N·C_6H_4·NH·C_6H_4·NH·CO·CH_3 — IV. O; $C_6H_5\cdot HN\cdot$; ·OH; N·C_6H_5

5-Anilino-2-oxy-benzochinon-(1.4)-anil-(4) $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (Formel IV). Vgl. 4.5-Di-anilino-benzochinon-(1.2), S. 409.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{24}H_{19}O_2N_3$ (Formel V) s. S. 157.

5-[4-Acetoxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{26}H_{21}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ s. S. 158.

5-[2-Chlor-4-oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot C_6H_2(:N\cdot C_6H_5)_2\cdot OH$ s. S. 144.

V. N·C_6H_5; HO·C_6H_4·HN·; ·OH; N·C_6H_5 — VI. N·C_6H_4·CH_3; HO·C_6H_4·HN·; ·OH; N·C_6H_4·CH_3

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid $C_{26}H_{23}O_2N_3$ (Formel VI) s. S. 157.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{26}H_{23}O_2N_3$ (Formel VI) s. S. 157.

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil] $C_{28}H_{27}O_2N_3$ (Formel I) s. S. 157.

I. $HO\cdot C_6H_4\cdot HN\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2)_2$ II. $HO\cdot C_6H_4\cdot HN\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$

5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil] $C_{28}H_{25}O_4N_5$ (Formel II) s. S. 157.

5-[4-Oxy-2-methyl-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{27}H_{25}O_2N_3 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ s. S. 222.

5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil, Benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-3.6-bis-phenylimino-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)-imid] $C_{24}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil (S. 157) mit Chromsäure in Eisessig + Alkohol bei 55—60° (HELLER, *A.* **392**, 32). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 242°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Chloroform. Unlöslich in wäßr. Alkali. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Anilino-safranol (Syst. No. 3773a). — Löst sich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salzsäure mit grüner Farbe.

$O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_5)_2$

5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-o-tolylimid $C_{26}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem Dianil (s. o.). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich von ca. 245° an (HELLER, *A.* **392**, 34). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge analog der vorangehenden Verbindung.

$O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$

5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil] $C_{28}H_{25}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[2.6-dimethyl-anil] (S. 157) mit Chromsäure in Eisessig bei 65° (HELLER, *A.* **392**, 38). — Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich von 225° ab dunkel. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin. Unlöslich in wäßr. Alkali. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge analog 5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil (s. o.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in der Durchsicht rotbrauner Farbe.

$O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2)_2$

5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil] $C_{28}H_{23}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 5-[4-Oxy-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-bis-[4-acetamino-anil] (S. 157) mit Chromsäure in Alkohol + Eisessig bei 65° (HELLER, *A.* **392**, 37). — Schmilzt nicht unterhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Toluol und Essigester, ziemlich leicht in Eisessig. — Liefert mit alkoh. Kalilauge [4-Acetamino-anilino]-safranol.

$O:C_6H_4:N\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$

5-[4-Dimethylamino-anilino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{26}H_{24}ON_4$, Formel III. Vgl. 2.5-Dianilino-benzochinon-(1.4)-mono-[4-dimethylamino-anil], S. 415.

III. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HN\cdot C_6H_2(OH)(:N\cdot C_6H_5)_2$ IV. $C_6H_5\cdot HN\cdot C_6I_2(OH)(:O)_2$

3.6-Dijod-5-anilino-2-oxy-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_7O_3NI_2$, Formel IV. *B.* Das Anilinsalz entsteht aus 3.6-Dijod-2-oxy-5-äthoxy-benzochinon-(1.4) und Anilin in Alkohol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 566). — Blaue Krystalle (aus Toluol). Zersetzt sich bei ca. 190°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol, leicht in Äther und Aceton. Löst sich in heißer Salpetersäure mit orangeroter, in Natronlauge mit dunkelroter

Farbe. — Gibt mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. Das Anilinsalz liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid ein blaues, bei ca. 170° sich zersetzendes Produkt [3.6-Dijod-5-anilino-2-acetoxy-benzochinon-(1.4)?]. — Natriumsalz. Dunkelrot. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Anilinsalz $C_{12}H_7O_3NI_2+C_6H_7N$. Purpurbraune Nadeln. Zersetzt sich von 165° an. Löslich in Äther, Chloroform, Essigester und Eisessig, unlöslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol und Wasser. Wird durch heiße konz. Salpetersäure oxydiert.

3.6-Dijod-5-anilino-2-äthoxy-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{11}O_3NI_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6I_2(:O)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf 3.6-Dijod-2-äthoxy-5-acetoxy-benzochinon-(1.4) in kaltem Alkohol (JACKSON, BOLTON, *Am. Soc.* **36**, 567). — Schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (unkorr.; Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol; die Lösungen sind purpurfarben. Löst sich in heißer Natronlauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure zuerst mit grünlichschwarzer, schließlich bräunlich werdender Farbe.

3.6-Dianilino-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-mono-[4-oxy-anil]-(4) $C_{25}H_{21}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der diese Konstitution zugeschrieben wird, s. S. 145.

$C_6H_5\cdot NH\cdot$ ring (O above; $\cdot O\cdot CH_3$; $\cdot NH\cdot C_6H_5$; $\ddot{N}\cdot C_6H_4\cdot OH$ below)

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. ***Aminoderivat des 3-Oxy-2-methyl-benzochinons-(1.4)*** $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot OH$.

6-[4-Oxy-anilino]-3-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-dianil $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel, s. S. 216.

$HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ ring ($N\cdot C_6H_5$ above; $\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $\ddot{N}\cdot C_6H_5$ below)

2. ***Aminoderivate des 6-Oxy-2-methyl-benzochinons-(1.4)*** $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot OH$.

3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{27}H_{25}O_2N_3$, (Formel I) s. S. 144.

3-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid $C_{27}H_{23}O_2N_3$ (Formel II). *B.* Durch Oxydation von 3-[4-Oxy-anilino]-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid (S. 144) mit Chromsäure und Eis-

I. $HO\cdot$ ring ($N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ above; $\cdot CH_3$; $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot OH$; $\ddot{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ below)

II. $HO\cdot$ ring ($N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ above; $\cdot CH_3$; $\cdot N:C_6H_4:O$; $\ddot{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ below)

essig (HELLER, *A.* **392**, 41). — Hellorangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 251°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge analog 5-[4-Oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-amino]-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dianil (S. 495). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate des 2.4-Dioxy-acetophenons*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$.

eso-Amino-2.4-dioxy-acetophenon, eso-Amino-resacetophenon, eso-Amino-4-acetyl-resorcin $C_8H_9O_3N = (H_2N)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$ *(S. 253)*. *B.* Zur Bildung vgl. ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 265.

eso-Amino-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, eso-Amino-resacetophenon-4-methyläther, eso-Amino-päonol $C_9H_{11}O_3N = (H_2N)(CH_3\cdot O)C_6H_2(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3 (oder 5 oder 6)-Nitro-2-oxy-4-methoxy-acetophenon mit Zinn und Salzsäure (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 264). — Grünlichgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 112—113°. — $2C_9H_{11}O_3N+2HCl+PtCl_4$. Braunes Pulver.

eso-Acetamino-2.4-dioxy-acetophenon, eso-Acetamino-resacetophenon, eso-Acetamino-4-acetyl-resorcin $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem eso-Amino-resacetophenon mit überschüssiger Thioessigsäure auf dem Wasserbad (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 265). — Nadeln (aus Wasser). F: 254°.

ω-Amino-2.4-dioxy-acetophenon, ω-Amino-resacetophenon, 4-Aminoacetyl-resorcin $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von ω-Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon mit Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* **97**, 2513). — Rosa Tafeln. Zersetzt sich bei 310°, ohne zu schmelzen (T.). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Pyridin (T.). Löst sich in Säuren und Alkalien (T.). — Geht beim Kochen mit Pyridin in 2.5-Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-pyrazin über (T.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Hydrojodid in Kalilauge oder Pyridin erhält man 1-Benzoyl-6-benzoyloxy-indoxyl (Syst. No. 3136) und ein Öl (vielleicht ω-Benzamino-2.4-bis-benzoyloxy-acetophenon) (T.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29. — $C_8H_9O_3N$ + HCl. Prismen (aus Wasser). F: 280° (T.). — $C_8H_9O_3N$ + HI. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). Zersetzt sich bei 258° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester. — $C_8H_9O_3N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). F: 283° (T.). — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln (aus Wasser). F: 247° (Zers.) (T.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 222° (Zers.) (T.).

[Formel: $CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ am Benzolring, mit ·OH (2) und OH (4)]

ω-Benzamino-2.4-dioxy-acetophenon, ω-Benzamino-resacetophenon, 4-Hippuryl-resorcin $C_{15}H_{13}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ *(S. 253)*. *B.* Beim Kochen von 1-Benzoyl-6-benzoyloxy-indoxyl mit alkoh. Kalilauge (TUTIN, *Soc.* **97**, 2516). — Prismen. F: 260—265° (Zers.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Pyridin.

N-[2.4-Dioxy-phenacyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_6N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von ω-Phthalimido-2.4-dioxy-acetophenon mit Kalilauge (TUTIN, *Soc.* **97**, 2517). — Blättchen (aus Wasser). F: 227°. Löslich in Xylol.

2. *Aminoderivate des 3.4-Dioxy-acetophenons* $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$.

ω-Amino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 253)*. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf das Additionsprodukt von ω-Jod-3.4-diacetoxy-acetophenon und Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 313) bei Zimmertemperatur (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1548). Beim Erhitzen von ω-Amino-acetoveratron mit konz. Salzsäure (M., H., *B.* **44**, 1550). Aus ω-Phthalimido-3.4-dimethoxy-acetophenon durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1032). Beim Kochen von 2.5-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin mit Eisessig + konz. Jodwasserstoffsäure (TUTIN, *Soc.* **97**, 2520). — Blättchen. Schmilzt und zersetzt sich oberhalb 235° (T.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29. — $C_8H_9O_3N$ + HCl. Färbt sich bei 230° braun; F: 252° (M., H.), ca. 260° (B. & Co.). — $C_8H_9O_3N$ + HI. Prismen (aus Essigester + Alkohol). F: 247—248° (T.).

[Formel: $CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ am Benzolring, mit ·OH (3) und OH (4)]

ω-Amino-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Amino-acetoveratron, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 254)*. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf die additionelle Verbindung von ω-Brom-acetoveratron und Hexamethylentetramin (Ergw. Bd. I, S. 313) in Gegenwart von Silberchlorid bei Zimmertemperatur (MANNICH, HAHN, *B.* **44**, 1549). Das Hydrochlorid entsteht aus N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-phthalamidsäure (S. 498) beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,06) auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 105° (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1052). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung entsteht 2-Mercapto-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-imidazol (Syst. No. 3636) (ST., W.); reagiert analog mit Kaliumselenocyanat (ST., W.). — $C_{10}H_{13}O_3N$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 221° (M., H.), 218° (ST., W.). — $2C_{10}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Methanol). F: 224° (ST., W.).

ω-Methylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin, Adrenalon $C_9H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ *(S. 254)*. *B.* Durch Erhitzen von ω-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3.4-dimethoxy-acetophenon mit konz. Salzsäure unter Druck auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 277540; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 764). — Die Lösung in Kalilauge ist gelb, sie zeigt keine Fluorescenz (LOEW, *Bio. Z.* **85**, 298). — Reduziert in Gegenwart von Alkali in der Wärme Methylenblau und Indigo-Lösung (L.). — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29. — Hydrochlorid. F: 243° (B. & Co.).

Trimethyl-[3.4-dioxy-phenacyl]-ammoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ *(S. 254)*. — Chlorid $C_{11}H_{16}O_3N \cdot Cl$. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29.

ω-Äthylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Äthylaminoacetyl-brenzcatechin $C_{10}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ *(S. 254)*. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29.

ω-Propylamino-3.4-dioxy-acetophenon, 4-Propylaminoacetyl-brenzcatechin $C_{11}H_{15}O_3N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* **1911** I, 29.

Bis-[3.4-dioxy-phenacyl]-amin $C_{16}H_{15}O_6N$ = $[(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2]_2NH$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 2.6-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-pyrazin mit konz. Jodwasserstoffsäure und Eisessig (TUTIN, *Soc.* **97**, 2511, 2523). — Die freie Base ist nicht beständig. — $C_{16}H_{15}O_6N + HCl$. Blättchen (aus Wasser). F: 264° (Zers.). Scheidet aus Goldchlorid und Platinchlorid das Metall ab. — $C_{16}H_{15}O_6N + HI$. Blättchen (aus Eisessig). F: 236° (Zers.). — Pikrat $C_{16}H_{15}O_6N + C_6H_3O_7N_3 + aq$. Gelbe Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 112—115°.

N-[3.4-Dimethoxy-phenacyl]-phthalamidsäure $C_{18}H_{17}O_6N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ω-Phthalimido-3.4-dimethoxy-acetophenon beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1051). — Nadeln (aus Eisessig). F: 173° (Abspaltung von Wasser). — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,06) auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 105° salzsaures ω-Amino-3.4-dimethoxy-acetophenon.

ω-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-p-Toluolsulfamino-acetoveratron, 4-p-Toluolsulfaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther $C_{17}H_{19}O_5NS$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem ω-Amino-acetoveratron durch Erwärmen mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumdicarbonat in Aceton auf dem Wasserbad bei allmählichem Zusatz von Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 277540; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 764). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°.

ω-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-acetoveratron, 4-[(p-Toluolsulfonyl-methyl-amino)-acetyl]-brenzcatechin-dimethyläther $C_{18}H_{21}O_5NS$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-p-Toluolsulfamino-acetoveratron und Methyljodid in wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D.R.P. 277540; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 764). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. — Liefert beim Verseifen mit konz. Salzsäure bei 130° unter Druck 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. *Aminoderivate des 3.4-Dioxy-propiophenons* $C_9H_{10}O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_2H_5$.

α-Amino-3.4-dioxy-propiophenon, 4-[α-Amino-propionyl]-brenzcatechin $C_9H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[α-Amino-propionyl]-veratrol durch Erhitzen mit 20%iger Salzsäure unter Druck auf 150—170° (BAYER & Co., D.R.P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1033). — Gelbes Pulver. F: 212°. — Das Hydrochlorid liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Palladiumschwarz unter 1,5 Atm. Druck bei 20—25° dl-[α-Amino-äthyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-carbinol (B. & Co., D.R.P. 254438, 256750; *C.* **1913** I, 351, 975; *Frdl.* **11**, 1017, 1018). — Hydrochlorid. Blaßrosa Blättchen. F: 236° (Zers.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine smaragdgrüne Färbung.

[Formel: Benzolring mit $CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$, ·OH, OH]

α-Amino-3.4-dimethoxy-propiophenon, 4-[α-Amino-propionyl]-brenzcatechin-dimethyläther, 4-[α-Amino-propionyl]-veratrol $C_{11}H_{15}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus α-Phthalimido-3.4-dimethoxy-propiophenon durch Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure (BAYER & Co., D.R.P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1033). — Das Hydrochlorid liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium oder Palladiumschwarz unter 1,5 Atm. Druck bei 20—25° [α-Amino-äthyl]-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (B. & Co., D.R.P. 254438, 256750; *C.* **1913** I, 351, 975; *Frdl.* **11**, 1017, 1018). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 220°.

α-Methylamino-3.4-dioxy-propiophenon, 4-[α-Methylamino-propionyl]-brenzcatechin $C_{10}H_{13}O_3N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3.4-dimethoxy-propiophenon mit konz. Salzsäure unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D.R.P. 277540; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 764). — Schwach braunes Pulver. F: 201°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-propiophenon, 4-[α-p-Toluolsulfamino-propionyl]-brenzcatechin-dimethyläther, 4-[α-p-Toluolsulfamino-propionyl]-veratrol $C_{18}H_{21}O_5NS$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem α-Amino-3.4-dimethoxy-propiophenon durch Erwärmen mit p-Toluolsulfochlorid und Natriumdicarbonat in Aceton bei allmählichem Zusetzen von Wasser (BAYER & Co., D.R.P. 277540; *C.* **1914** II, 540; *Frdl.* **12**, 764). — Krystalle (aus Alkohol). F: 116°.

α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3.4-dimethoxy-propiophenon, 4-[α-(p-Toluolsulfonyl-methyl-amino)-propionyl]-brenzcatechin-dimethyläther, 4-[α-(p-Toluolsulfonyl-methyl-amino)-propionyl]-veratrol $C_{19}H_{23}O_5NS = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von α-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-propiophenon mit Methyljodid und Kalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 277540; *C.* **1914** II, 740; *Frdl.* **12**, 764). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. — Liefert beim Verseifen mit konz. Salzsäure bei 120° unter Druck 4-[α-Methylamino-propionyl]-brenzcatechin.

β-Amino-3.4-dioxy-propiophenon, 4-[β-Amino-propionyl]-brenzcatechin $C_9H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Analog α-Amino-3.4-dioxy-propiophenon (S. 498). — Graubraunes Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BAYER & Co., D.R.P. 216640; *C.* **1910** I, 130; *Frdl.* **9**, 1033). Die Salze geben mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine grüne Färbung. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 240°.

2. ***Aminoderivate des 4.5-Dioxy-2-äthyl-benzaldehyds*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot CHO$.

I. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, $\cdot CHO$ II. $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O\cdot$ [Ring] CH_2—CH_2, $CH{=}N(CH_3)(Ac)$

4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{12}H_{17}O_3N$ (Formel I) ist bei seinen Salzen, den 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumsalzen (Formel II), Syst. No. 3136, eingeordnet.

4.5-Dimethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{13}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Bei der Oxydation von Anhydrotetrahydromethylkryptopin (Syst. No. 2932) mit Kaliumpermanganat in Aceton (PERKIN, *Soc.* **109**, 901). Das Hydrojodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd (Syst. No. 3136) in Äther (P., *Soc.* **109**, 906). — Sirup. Kp_{10}: 190—192°. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung ist stark alkalisch und bildet bei Berührung mit Chlorwasserstoff Nebel. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Platinchlorid-Lösung. Liefert mit Methyljodid in Aceton Trimethyl-[β-(4.5-dimethoxy-2-formyl-phenyl)-äthyl]-ammoniumjodid, in Gegenwart einer Spur Alkali dagegen das Jodmethylat des [4.5-Dimethoxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-acetons. — $C_{13}H_{19}O_3N + HI$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 190°.

Hydroxymethylat, Trimethyl-[β-(4.5-dimethoxy-2-formyl-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_4N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{22}O_3N\cdot I$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-benzaldehyd und Methyljodid in Aceton (PERKIN, *Soc.* **109**, 903). — Krystalle (aus Alkohol). F: 202—203°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge 4.5-Dimethoxy-2-vinyl-benzaldehyd und Trimethylamin.

Oxim des Trimethyl-[β-(4.5-dimethoxy-2-formyl-phenyl)-äthyl]-ammoniumhydroxyds $C_{14}H_{24}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH{:}N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{23}O_3N_2\cdot I$. Blaß gelbbraune Prismen. F: etwa 223° (Zers.) (PERKIN, *Soc.* **109**, 903).

3. ***Aminoderivate des 4.6-Dioxy-2-äthyl-benzaldehyds*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot CHO$.

I. $CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring] $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, $\cdot CHO$, $CH_3\cdot O$ II. $CH_3\cdot O\cdot$ [Ring] CH_2—CH_2, $CH{=}N(CH_3)(Ac)$, $CH_3\cdot O$

4.6-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd $C_{12}H_{17}O_3N$ (Formel I) ist bei seinen Salzen, den 2-Methyl-6.8-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumsalzen (Formel II), Syst. No. 3136, eingeordnet.

4. ***Aminoderivate des 4.5-Dioxy-2-methyl-acetophenons*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

ω-Amino-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von N-[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenacyl]-phthalamidsäure mit Salzsäure (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1053). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid in wäßr. Lösung 2-Mercapto-4-[4.5-dimethoxy-2-methyl-phenyl]-imidazol. —

[Formel: $CO\cdot CH_2\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O\cdot$, $CH_3\cdot O$ am Benzolring]

$C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. — Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 175—176° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 211° (Zers.).

N-[4.5-Dimethoxy-2-methyl-phenacyl]-phthalamidsäure $C_{19}H_{19}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ω-Phthalimido-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1053). — Gelbliches Krystallpulver. F: 174—175° (Abspaltung von Wasser). — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure ω-Amino-4.5-dimethoxy-2-methyl-acetophenon.

5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_3$.

1. *Aminoderivat des 2.4-Dioxy-caprophenons* $C_{12}H_{16}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

ε-Amino-2.4-dimethoxy-caprophenon $C_{14}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus ε-Phthalimido-2.4-dimethoxy-caprophenon durch Behandeln mit warmer Kalilauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3165). — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Blätter (aus Alkohol). F: 151—152°. — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Blätter. F: 96°. — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangegelbe Prismen (aus 50%iger Essigsäure). F: 96°. — $2C_{14}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 220°. — Pikrat $C_{14}H_{21}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 167°.

[Formel: Benzolring mit $CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$, $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

2. *Aminoderivat des 2.5-Dioxy-caprophenons* $C_{12}H_{16}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

ε-Amino-2.5-dimethoxy-caprophenon $C_{14}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid erhält man in geringer Menge durch Behandeln von ε-Phthalimido-2.5-dimethoxy-caprophenon mit warmer Kalilauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3166). — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Gelblichgrüne Nadeln (aus Essigester). Sintert bei 90°; F: 109°. — Pikrat $C_{14}H_{21}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 151°.

[Formel: Benzolring mit $CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$, $O \cdot CH_3$, $CH_3 \cdot O$]

3. *Aminoderivat des 3.4-Dioxy-caprophenons* $C_{12}H_{16}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$.

ε-Amino-3.4-dimethoxy-caprophenon $C_{14}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus ε-Phthalimido-3.4-dimethoxy-caprophenon durch Behandeln mit warmer Kalilauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (BÖTTCHER, *B.* **46**, 3165). — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 106° (Zers.). — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Ockergelbe Nadeln. F: 165° (Zers.). — $2C_{14}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 205° (Zers.).

[Formel: Benzolring mit $CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$, $O \cdot CH_3$, $O \cdot CH_3$]

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_3$.

1. *Aminoderivat des ms-[2-Oxy-benzyl]-acetylacetons* $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

ms-[α-Carbäthoxyamino-2-oxy-benzyl]-acetylaceton $C_{15}H_{19}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylaceton, Urethan und Salicylaldehyd bei Gegenwart von etwas Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* **41** II, 92). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 128—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in Chloroform und Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser.

2. *Aminoderivat des ms-[4-Oxy-benzyl]-acetylacetons* $C_{12}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$.

ms-[α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-benzyl]-acetylaceton $C_{16}H_{21}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylaceton, Urethan und Anisaldehyd in Gegenwart von Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* **41** II, 90). — Bitter schmeckendes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin und Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung.

3. *Aminoderivat des [4.5-Dioxy-2-äthyl-benzal]-acetons* $C_{12}H_{14}O_3$ = $(HO)_2C_6H_2(C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

Hydroxymethylat des [4.5-Dimethoxy-2-(β-dimethylamino-äthyl)-benzal]-acetons $C_{17}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf 4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd (Syst. No. 3136) oder 4.5-Dimethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 499) in Aceton in Gegenwart von Spuren von Alkali (PERKIN, *Soc.* **109**, 903 Anm., 905 Anm.). — Jodid $C_{17}H_{26}O_3N\cdot I$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 255°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

$CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$; $\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$; $CH_3\cdot O\cdot$; $O\cdot CH_3$

2. **Aminoderivate der Pipitzahoinsäure** $C_{15}H_{20}O_3$ = $(CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6H(OH)(:O)_2$ (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 630).

3-Amino-6-oxy-5-hexyl-2-propenyl-benzochinon-(1.4) (?), Aminopipitzahoinsäure, Aminoperezon $C_{15}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 257)*. Zur Konstitution vgl. FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 15; REMFRY, *Soc.* **103**, 1087. — $2C_{15}H_{21}O_3N + ZnCl_2$. Blaues Pulver (aus Alkohol) (R.).

O; $HO\cdot$; $\cdot CH:CH\cdot CH_3$; $C_6H_{13}\cdot$; $\cdot NH_2$; O

Anilinopipitzahoinsäure, Anilinoperezon $C_{21}H_{25}O_3N$ = $(CH_3\cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 257)*. Liefert bei der Einw. von Schwefelsäure Oxyperezon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 694), eine Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ (s. u.) und eine nicht unterhalb 300° schmelzende Verbindung unbekannter Zusammensetzung (REMFRY, *Soc.* **103**, 1084; vgl. a. FICHTER, JETZER, LEEPIN, *A.* **395**, 20).

Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$. *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anilinoperezon (s. o.) und auf Oxyperezon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 694) (REMFRY, *Soc.* **103**, 1085). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 166—167° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Natronlauge und Sodalösung mit violetter Farbe. — Zinkstaub entfärbt die Lösung in Eisessig, die durch Luft schnell wieder oxydiert wird. Gibt mit MILLONS Reagens eine tiefrote, mit Eisenchlorid eine purpurbraune Färbung. Bei der Einw. von alkoh. Anilin entsteht eine nicht unterhalb 300° schmelzende Verbindung.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. **Aminoderivat des 2.4-Dioxy-benzophenons** $C_{13}H_{10}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4'-Dimethylamino-2.4-dioxy-benzophenon $C_{15}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Resorcin und Zinkchlorid auf 220° (WENZING, *B.* **47**, 2153). — Krystallisiert aus verd. Methanol in blaßgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 165—167° oder in dunkler gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 171—172°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe. — Spaltet beim Erhitzen mit Resorcin und Zinkchlorid auf 220° Dimethylanilin ab. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — $C_{15}H_{15}O_3N + HCl$. Prismen (aus Methanol). Zersetzt sich gegen 230°. — $2C_{15}H_{15}O_3N + 2HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Gelbliche Blättchen (aus Methanol). Zersetzt sich bei 225°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Gibt beim Kochen mit Wasser die freie Base.

OH; $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4-CO-C_6H_3\cdot OH$

2. **Aminoderivat des 3.4-Dioxy-desoxybenzoins** $C_{14}H_{12}O_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

ms-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-3.4-dimethoxy-desoxybenzoin $C_{24}H_{25}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus ms-Brom-3.4-dimethoxy-desoxybenzoin durch Einw. der Kaliumverbindung des p-Toluolsulfonsäure-methylamids in Aceton (KAUFMANN, MÜLLER, *B.* **51**, 130). — Krystalle (aus Benzol). F: 180°.

$CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

5-Acetamino-2-oxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 5'-Acetamino-2.2'-dioxy-chalkon $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon und Salicylaldehyd in alkoh. Kalilauge (KUNCKELL, HAMMERSCHMIDT, *B.* **46**, 2678). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134°. Löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

Monoaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.

2-Amino-1-oxy-anthrachinon.

2-Amino-1-oxy-anthrachinon, β-Alizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 267*). *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-1-oxy-anthrachinon-arsinsäure-(4) mit überschüssigem Eisenchlorür in alkal. Lösung (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 96; vgl. BRASS, ZIEGLER, *B.* **58**, 760). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227° (BR., Z.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkel olivgrüner Farbe (BR., Z.).

3-Brom-2-amino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_8O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4298) durch Kochen mit 80%iger Schwefelsäure (ULLMANN, JUNGHANNS, *A.* **399**, 336). — Rotbraune, metallisch glänzende Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 269°. Schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Xylol mit orangeroter Farbe. Löst sich in verd. Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

2-Amino-1-mercapto-anthrachinon, [2-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot NH_2$ [1]). Die Natriumverbindung gibt mit 1-Chlor-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol 1.2;7.8-Diphthalyl-phenthiazin (Formel I; Syst. No. 4299) (BASF, D. R. P. 266952; *C.* **1913** II, 2069; *Frdl.* **11**, 660); dieselbe Verbindung entsteht bei der Kondensation der Kaliumverbindung mit 1.2-Dichlor-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol oder Naphthalin (BASF, D. R. P. 248171; *C.* **1912** II, 216; *Frdl.* **11**, 658). Beim Erhitzen eines Alkalisalzes des 2-Amino-1-mercapto-anthrachinons mit Oxalylchlorid in Trichlorbenzol auf 180—200° erhält man die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4641) (BASF, D. R. P. 280883; *C.* **1915** I, 105; *Frdl.* **12**, 462).

2-Amino-1-p-tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[2-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH_2$. Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat einen orangeroten Farbstoff (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 601).

S-[2-Amino-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Aus [2-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan und Chloressigsäure oder aus 1-Brom-2-amino-anthrachinon und Thioglykolsäure in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Löst sich in wäßr. Alkali mit rotbrauner, in Pyridin mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Liefert beim Erhitzen einen gelben Farbstoff.

[1]) Die Bildung dieser Verbindung wurde zuerst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von KOPETSCHNI, WIESLER (*M.* **43**, 84) beschrieben.

3 - Brom - 2 - amino - 1 - p - tolylmercapto - anthrachinon, p - Tolyl - [3 - brom - 2 - amino - anthrachinonyl - (1)] - sulfid $C_{21}H_{14}O_2NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und Thio-p-kresol in Gegenwart von Pottasche in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2163). — Rote, dichroitische Krystalle (aus Eisessig). F: 188° (korr.). Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig mit roter Farbe. — Liefert in Eisessig bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung und konz. Schwefelsäure 4-Brom-6.10-dimethyl-1.2-phthalyl-phenthiazin (Syst. No. 4298). — Gibt mit Eisenchlorid in Nitrobenzol eine blaue Färbung. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei schwachem Erwärmen grün.

$C_6H_4(CO)_2C_6H(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)(NH_2)Br$ [Formel: Anthrachinon mit S·C₆H₄·CH₃, NH₂, Br]

4-Amino-1-oxy-anthrachinon.

4 - Amino - 1 - oxy - anthrachinon, Chinizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 268*). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon mit Natriumsulfid (GATTERMANN, *A.* **393**, 163; ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1144). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfit-Lösung und Braunstein 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 289112; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 438). Gibt mit Epichlorhydrin in siedendem Eisessig 4-[γ-Chlor-β-oxy-propylamino]-1-oxy-anthrachinon oder 4-[β'-Chlor-β-oxy-isopropylamino]-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 218571, 235312; *C.* **1910** I, 877; **1911** II, 171; *Frdl.* **9**, 714; **10**, 589). Überführung in Küpenfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefelchlorür in Nitrobenzol: AGFA, D. R. P. 246867; *C.* **1912** I, 1876; *Frdl.* **10**, 737; durch Kondensation mit [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-keton: Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 628; mit Oxalsäure: B. & Co., D. R. P. 224808; *C.* **1910** II, 704; *Frdl.* **10**, 642; mit Bernsteinsäure: B. & Co., D. R. P. 223510; *C.* **1910** II, 353; *Frdl.* **10**, 641; mit Adipinsäure: B. & Co., D. R. P. 216980; *C.* **1910** I, 312; *Frdl.* **9**, 753; mit Perchlormethylmercaptan (Ergw. Bd. III/IV, S. 63): BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680. Überführung der Diazoverbindung in Küpenfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefelchlorür in Nitrobenzol oder Schwefelsäure: AGFA, D. R. P. 229465; *C.* **1911** I, 277; *Frdl.* **10**, 739; durch Einw. von Natriumsulfantimoniat: AGFA, D. R. P. 229110; *C.* **1911** I, 182; *Frdl.* **10**, 738.

[Formel: Anthrachinon mit OH und NH₂]

4 - Amino - 1 - methoxy - anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$ (*S. 269*). Gibt mit Äthylenoxyd 4-[β-Oxy-äthylamino]-1-methoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589); reagiert analog mit Propylenoxyd (B. & Co.). Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Kondensation mit [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-keton: Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 628.

4-Methylamino-1-methoxy-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon mit Natriummethylat, Natriumacetat und Kupferacetat in Methanol im Rohr auf 85° (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592). — Violette Prismen (aus Pyridin). Löst sich in Pyridin mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber, auf Zusatz von Borsäure mit grüner Farbe und braunroter Fluorescenz.

4-[β-Oxy-äthylamino]-1-methoxy-anthrachinon $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon und Äthylenoxyd (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Bronzeglänzende Krystalle. Löst sich in Pyridin mit rotvioletter, in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner, in 65%igem Oleum mit blauvioletter Farbe.

4-[γ-Chlor-β-oxy-propylamino]-1-oxy-anthrachinon oder **4-[β'-Chlor-β-oxy-isopropylamino]-1-oxy-anthrachinon** $C_{17}H_{14}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CH(CH_2Cl)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und Epichlorhydrin in siedendem Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 218571, 235312; *C.* **1910** I, 877; **1911** II, 171; *Frdl.* **9**, 714; **10**, 589). — Krystalle. Löst sich in Eisessig mit rotvioletter, in Pyridin mit violetter, in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit roter, in 65%igem Oleum mit blauer Farbe.

4-[β-Oxy-propylamino]-1-methoxy-anthrachinon oder **4-[β-Oxy-isopropylamino]-1-methoxy-anthrachinon** $C_{18}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot OH$ oder $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon und Propylenoxyd (BAYER & Co., D. R. P. 235312; *C.* **1911** II, 171; *Frdl.* **10**, 589). — Braune Krystalle. Löst sich in Pyridin mit rotvioletter, in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit gelbbrauner, in 65%igem Oleum mit blauvioletter Farbe.

[Anthrachinonyl-(2)]-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel (*S. 269*). *B.* Durch Kochen des Kondensationsprodukts aus 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon mit Natriummethylat in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 232262; *C.* **1911** I, 940; *Frdl.* **10**, 636). — Dunkelviolettes Pulver. — Färbt Baumwolle in der Küpe violettrot.

[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin mit Kaliumstannit (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1150). — Braunrote Krystalle. Schwer löslich in Chlorbenzol, leichter in heißem Nitrobenzol. Löst sich in Laugen mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe.

Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{15}O_6N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)]_2NH$ (*S. 270*). *B.* Durch längeres Kochen von Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit einem Überschuß von Zinnchlorür in alkal. Lösung (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1143). Zur Bildung aus 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon vgl. E., ST., *M.* **35**, 1146. — Violett schimmernde Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Alkalien mit violetter Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Borsäure rotviolett.

4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$ (*S. 270*). Gibt beim Kochen mit Pyridin einen tannierte Baumwolle gelb färbenden Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505).

4-Benzamino-1-oxy-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 270*). Absorptionsspektrum einer Lösung in konz. Schwefelsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. — Verwendung als Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 649; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1213.

4-Benzamino-1-methoxy-anthrachinon $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ (*S. 270*). *B.* Aus 4-Brom-1-benzamino-anthrachinon durch Kochen mit Natriummethylat und Natriumacetat in Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 229316; *C.* **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592). — Färbt Wolle, Seide und Baumwolle in der Küpe scharlachrot (B. & Co., D. R. P. 226940, 229316; *C.* **1910** II, 1343; **1911** I, 180; *Frdl.* **10**, 592, 649; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1214.

[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{28}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und 2-Brom-1-amino-anthrachinon beim Kochen mit Naphthalin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferstaub (BAYER & Co., D. R. P. 240276; *C.* **1911** II, 1664; *Frdl.* **10**, 696). — Dunkelblaue Nadeln. — Färbt Baumwolle aus brauner Küpe blau. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe.

[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[1-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{29}H_{18}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot C_6H_2(NH\cdot CH_3)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und 2-Brom-1-methylamino-anthrachinon beim Kochen mit Naphthalin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferpulver (BAYER & Co., D. R. P. 239211, 240276; *C.* **1911** II, 1396, 1664; *Frdl.* **10**, 696, 697.) — Blaue Nadeln. — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol 10-Methyl-3-oxy-1.2;5.6-diphthalyl-9.10-dihydro-phenazin (Syst. No. 3638). — Färbt Baumwolle aus brauner Küpe blau. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

2.6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{26}O_8N_2$, s. untenstehende Formel (*S. 271*). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure + Borsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076.

4-Amino-1-mercapto-anthrachinon, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot NH_2$ *(S. 272)*. *B.* Aus Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid durch Reduktion mit Natriumsulfid (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2191). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 4-Amino-1-rhodan-anthrachinon mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 158). — Wurde infolge seiner leichten Oxydierbarkeit nicht rein erhalten. — Gibt in alkal. Lösung bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid (G.). — Die Lösungen der Alkalisalze sind blau (F., SCH.).

4-Amino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{15}H_{11}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 159). Durch Reduktion von Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd mit Bromwasserstoff-Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2195). — Violettrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200° (Zers.) (G.), 210° (F., SCH.).

Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd $C_{15}H_{11}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SO\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf das Kaliumsalz der 4-Amino-anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 506) in alkal. Lösung (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2194). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234°. Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol und Eisessig, weniger löslich in absol. Alkohol. — Wird durch Bromwasserstoff-Eisessig zu Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid reduziert.

4-Amino-1-äthylmercapto-anthrachinon, Äthyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylmercaptan auf 4-Chlor-1-amino-anthrachinon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung im Rohr bei 75° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Bronzeglänzende Prismen (aus Pyridin). Löst sich in Chloroform mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig blauer Farbe.

4-Amino-1-allylmercapto-anthrachinon, Allyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Allylhalogenid auf [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 159). — Rotviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 175°.

4-Amino-1-phenylmercapto-anthrachinon, Phenyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und Thiophenol in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 187). — Blaurote Nadeln (aus Eisessig). F: 201°.

4-Amino-1-p-tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und Thio-p-kresol in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 187). — Blaurote Blätter (aus Eisessig). F: 218°.

4-Amino-1-benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Benzylhalogenid auf [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* **393**, 159). — Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig Benzyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfon.

4-Amino-1-benzylsulfon-anthrachinon, Benzyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-Amino-1-benzylmercapto-anthrachinon in Eisessig mit 15%igem Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (GATTERMANN, *A.* **393**, 159). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 264°.

4-Amino-1-α-naphthylmercapto-anthrachinon, α-Naphthyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{24}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_{10}H_7)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und Thio-α-naphthol in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 188). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 232°.

4-Amino-1-[2.4-dioxy-phenylmercapto]-anthrachinon, [2.4-Dioxy-phenyl]-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot S\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid und Resorcin in siedendem Eisessig (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2193). — Bräunlichviolette Blättchen mit 1 Mol Krystallessigsäure (aus Eisessig). F: 247°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol; die Lösungen sind rot. Löst sich in Natronlauge mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

4-Amino-1-rhodan-anthrachinon, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{15}H_8O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot NH_2$ *(S. 272)*. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) und Kaliumrhodanid in Wasser beim Erhitzen auf 90—100° (BAYER & Co.,

D. R. P. 216306; *C.* 1910 I, 69; *Frdl.* 9, 744; GATTERMANN, *A.* 393, 158). — Rotviolette Nadeln (aus Xylol). F: 256° (G.). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptans (G.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4383) (G., *A.* 393, 193).

N—S, C, CO, NH_2

S-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloressigsäure auf [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan in alkal. Lösung (GATTERMANN, *A.* 393, 160). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (Zers.).

S-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-thiosalicylsäure $C_{21}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Thiosalicylsäure in alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* 393, 188). Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon und Thiosalicylsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 243587; *C.* 1912 I, 699; *Frdl.* 10, 728). — Gibt bei der Einw. von Chlorsulfonsäure 2-Amino-3.4-phthalyl-thioxanthon (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 2643) (H. F.). — $KC_{21}H_{12}O_4NS$. Rotbraune Blättchen (aus Alkohol) (G.).

S, CO, CO, CO, NH_2

Äthylester $C_{23}H_{17}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Aus S-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-thiosalicylsäure und Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (GATTERMANN, *A.* 393, 188). — Blaurote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°.

4-Amino-anthrachinon-sulfensäure-(1), [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelhydroxyd $C_{14}H_9O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot OH)\cdot NH_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einw. von verd. Kalilauge auf bromwasserstoffsaures [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid (s. u.) (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2194). — Das Kaliumsalz wird durch Luft zum Kaliumsalz der 4-Amino-anthrachinon-sulfinsäure-(1) (Syst. No. 1921) oxydiert. Bei der Hydrolyse des Kaliumsalzes erhält man 4-Amino-anthrachinon-sulfinsäure-(1), Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid und andere Produkte. Das Kaliumsalz gibt bei der Einw. von Bromwasserstoff-Eisessig [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid (s. u.). Gibt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfoxyd. — $KC_{14}H_8O_3NS$. Tiefgrüne, metallisch glänzende Nadeln.

Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{28}H_{16}O_4N_2S_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot S—]_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon durch Einw. von Natriumdisulfid in siedendem verdünntem Alkohol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2191). Durch Oxydation von [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan in alkal. Lösung mit Wasserstoffperoxyd (GATTERMANN, *A.* 393, 158). — Violette Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (G.; F., SCH.). — Wird durch Natriumsulfid zu [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan reduziert (F., SCH.). Beim Einleiten von feuchtem Chlor in die Suspension in Chloroform entsteht 3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid (F., SCH.). Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid gibt beim Kochen mit Brom in Chloroform bromwasserstoffsaures [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-brommercaptan (s. u.) (F., SCH.).

[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-brommercaptan, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid $C_{14}H_8O_2NBrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SBr)\cdot NH_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Kochen von Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid mit Brom in Chloroform (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2192). Durch Behandeln von 4-Amino-anthrachinon-sulfinsäure-(1) mit Bromwasserstoff-Eisessig (F., SCH.). — Unbeständig. — Das Hydrobromid löst sich in verd. Alkalien mit tiefgrüner Farbe unter Bildung von Salzen der 4-Amino-anthrachinon-sulfensäure-(1) (s. o.). Das Hydrobromid gibt mit Resorcin in siedendem Eisessig [2.4-Dioxy-phenyl]-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid. Mit Anilin in Benzol gibt das Hydrobromid N-Phenyl-S-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-thiohydroxylamin (Syst. No. 1932). — $C_{14}H_8O_2NBrS + HBr$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°.

4-Methylamino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgende Behandlung mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* 393, 161). — Violette Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

4-Methylamino-1-p-tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{17}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon und Thio-p-kresol in siedender alkoholischer Kalilauge (BASF, D. R. P. 251115; *C.* 1912 II, 1246; *Frdl.* 11, 600). — Violette Nadeln. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit violettroter Farbe. — Liefert bei der Einw. von

Schwefelsäuremonohydrat bei 20—25° einen violetten Farbstoff (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 601). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichblau.

4-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon, [4-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{16}H_{10}O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 161). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 242° bis 243°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4383).

S-[4-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäure $C_{17}H_{13}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und folgende Behandlung mit Chloressigsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 161). — Dunkelviolette Blättchen (aus Eisessig). F: 232°.

Bis-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH\cdot CH_3)\cdot S-]_2$. *B.* Aus 4-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (GATTERMANN, *A.* **393**, 161). — Dunkelviolette Nadeln (aus Xylol + Alkohol). F: 280°.

4-Dimethylamino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgendes Behandeln mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 162). — Violette, metallglänzende Nadeln (aus Pyridin). F: 247°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure das Sulfon.

Methyl-[4-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfon $C_{17}H_{15}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SO_2\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Methyl-[4-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit Chromsäure (GATTERMANN, *A.* **393**, 162). — Rotbraune Nadeln (aus Pyridin). F: 193°.

4-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon, [4-Dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{17}H_{12}O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Amino-4-dimethylamino-anthrachinon durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 162). — Bordeauxrote Nadeln (aus Toluol). F: 241°. — Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 160° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4383).

Bis-[4-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{32}H_{24}O_4N_2S_2 = \{C_6H_4(CO)_2C_6H_2[N(CH_3)_2]\cdot S-\}_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Kochen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgende Oxydation mit Wasserstoffperoxyd (GATTERMANN, *A.* **393**, 162). — Blauviolette Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 220° (Zers.).

4-Acetamino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[4-acetamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{13}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Methyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit Acetanhydrid (GATTERMANN, *A.* **393**, 160). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 226° (Zers.).

4-Acetamino-1-äthylmercapto-anthrachinon, Äthyl-[4-acetamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{15}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylmercaptan auf 4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei ca. 75° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Rote Krystalle. Löst sich in Chloroform mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Wolle und Baumwolle in der Küpe rot.

4-Acetamino-1-phenylmercapto-anthrachinon, Phenyl-[4-acetamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{22}H_{15}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid (GATTERMANN, *A.* **393**, 187). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 224°.

4-Acetamino-1-p-tolylmercapto-anthrachinon, p-Tolyl-[4-acetamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{23}H_{17}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Tolyl-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid und Acetanhydrid (GATTERMANN, *A.* **393**, 188). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 278°.

4-Acetamino-1-rhodan-anthrachinon, [4-Acetamino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{17}H_{10}O_3N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CN)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-1-rhodan-anthrachinon mit Acetanhydrid (GATTERMANN, *A.* **393**, 160). — Hellrote Nadeln (aus Toluol). F: 263°.

4-Benzamino-1-äthylmercapto-anthrachinon, Äthyl-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{23}H_{17}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylmercaptan auf 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung bei ca. 75° (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 597). — Bronzefarbene Nadeln. Löst sich in Chloroform mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe — Färbt Wolle und Baumwolle in der Küpe rot.

4-Benzamino-1-[anthrachinonyl-(2)-mercapto]-anthrachinon, [Anthrachinonyl-(2)]-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{35}H_{19}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon mit Anthrachinonyl-(2)-mercaptan in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 274357; *C.* **1914** I, 2126; *Frdl.* **12**, 441). — Scharlachrote Nadeln. Löst sich in Pyridin mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelbrot.

Bis-[4-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{42}H_{24}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol bei 120° bis 130° (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 605). — Rote Nadeln. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure einen braunen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 608). — Färbt Baumwolle aus der Küpe rot.

5-Amino-1-oxy-anthrachinon.

5-Amino-1-benzylmercapto-anthrachinon, Benzyl-[5-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{15}O_2NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgendes Behandeln mit Benzylchlorid (GATTERMANN, *A.* **393**, 169). — Grünliche, metallisch glänzende Nadeln mit 2 Mol Pyridin (aus Pyridin). F: 196°.

[Anthrachinonyl-(2)]-[5-amino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{28}H_{15}O_4NS = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Anthrachinonyl-(2)-mercaptan in wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Druck auf 130° (Höchster Farbw., D. R. P. 259560; *C.* **1913** I, 1845; *Frdl.* **11**, 610). — Rotbraun. — Färbt Baumwolle aus der Küpe kupferrot. — Die Lösung in Schwefelsäure ist schmutzig violettbraun.

5-Amino-1-rhodan-anthrachinon, [5-Amino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{15}H_8O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen des erhaltenen Monodiazoniumsulfats mit Kaliumrhodanid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 168). — Wurde nicht rein erhalten. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unscharf bei 235°. — Gibt beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 160° die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4383).

5-Methylamino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[5-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{16}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgendes Behandeln mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 171). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 248°.

5-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon, [5-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{16}H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon durch Diazotieren mit Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen des erhaltenen Diazoniumsulfats mit Kaliumrhodanid und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 171). — Dunkelrotviolette Nadeln (aus Eisessig oder Pyridin). F: 268°.

Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{30}H_{20}O_4N_2S_2 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S—]_2$. *B.* Aus 5-Methylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgende Oxydation im Luftstrom (GATTERMANN, *A.* **393**, 171). — Rote Krystalle (aus o-Nitro-toluol). F: 321°.

5-Dimethylamino-1-methylmercapto-anthrachinon, Methyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{17}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgendes Behandeln mit Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **393**, 172). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 176,5°.

5-Dimethylamino-1-[β-brom-äthylmercapto]-anthrachinon, [β-Brom-äthyl]-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{16}O_2NBrS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus 5-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Äthylenbromid (GATTERMANN, *A.* **393**, 172). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 186°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Vinyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

5-Dimethylamino-1-vinylmercapto-anthrachinon, Vinyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{15}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 173). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 161,5°. — Gibt mit Brom in Chloroform [α.β-Dibrom-äthyl]-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid (s. u.).

5-Dimethylamino-1-acetylenylmercapto-anthrachinon, Acetylenyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C{:}CH$. *B.* Durch Kochen von [α.β-Dibrom-äthyl]-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 173). — Dunkelrotbraune Prismen (aus Benzol und Ligroin). F: 197°.

5-Dimethylamino-1-[α.β-dibrom-äthylmercapto]-anthrachinon, [α.β-Dibrom-äthyl]-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{18}H_{15}O_2NBr_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Vinyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid und Brom in Chloroform (GATTERMANN, *A.* **393**, 173). — Dunkelbraune Blättchen (aus Benzol und Ligroin). F: 143°. — Zersetzt sich an der Luft. Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Acetylenyl-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid.

5-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon, [5-Dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid $C_{17}H_{12}O_2N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot CN$. *B.* Aus 1-Amino-5-dimethylamino-anthrachinon durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Umsetzen des Diazoniumsulfats mit Kaliumrhodanid und Kochen des entstandenen Diazorhodanids mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **393**, 172). — Dunkelrotviolette Nadeln (aus Eisessig oder Pyridin). F: 212°.

Bis-[5-dimethylamino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid $C_{32}H_{24}O_4N_2S_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S-]_2$. *B.* Aus 5-Dimethylamino-1-rhodan-anthrachinon durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und darauffolgende Oxydation mit Luftsauerstoff (GATTERMANN, *A.* **393**, 172). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 272°.

Bis-[5-benzamino-anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{42}H_{24}O_6N_2S = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3]_2S$. *B.* Aus 5-Chlor-1-benzamino-anthrachinon durch Erhitzen in Nitrobenzol mit Kaliumxanthogenat auf 120—130° oder mit Natriumtrithiocarbonat auf ca. 140° (BAYER & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 605). — Orange. — Färbt Baumwolle aus der Küpe orange. Geht bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat in einen goldgelben Küpenfarbstoff über (B. & Co., D. R. P. 252530; *C.* **1912** II, 1793; *Frdl.* **11**, 608).

6-Amino-1-oxy-anthrachinon.

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-methoxy-anthrachinonyl-(2)]-amin $C_{29}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von [Anthrachinonyl-(1)]-[5-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin mit methylalkoholischer Kalilauge im Autoklaven auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 232262; *C.* **1911** I, 940; *Frdl.* **10**, 636). — Braunrotes Pulver. Wird aus der olivfarbenen Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser in ziegelroten Flocken ausgefällt. Die Lösung in Pyridin ist gelbbraun. — Färbt Baumwolle in der Küpe bordeauxrot.

$CH_3 \cdot O$ — CO — CO — NH — CO — CO

Diaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.

2.4-Diamino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 274*). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart geringer Mengen Piperidin in siedendem Nitrobenzol 5-Amino-2-phenyl-6.7-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4383) (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640).

OH — CO — NH_2 — CO — NH_2

[1 - Oxy - anthrachinonyl - (2)] - [2 - amino - 4 - oxy - anthrachinonyl - (1)] - amin $C_{28}H_{16}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Alkalistannit (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1151). — Amorphes, braunes Pulver. Löst sich in Schwefelsäure mit rotbrauner, in Alkalien mit rotvioletter Farbe.

Bis - [2 - amino - 4 - oxy - anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{17}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin mit Kaliumstannit oder Natriumsulfid (ECKERT, STEINER, *M.* **35**, 1148). — Dunkelgrüne Nädelchen (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol und Chinolin mit blaugrüner Farbe. Schwer löslich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. — Verhalten bei der Oxydation: E., ST. — Die Küpe ist blaugrün. — Löst sich in Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

4.8-Bis-chloracetamino-1-oxy-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_5N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Liefert bei der Einw. von Pyridin einen braunen Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916** I, 778; *Frdl.* **12**, 505).

4.8-Bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 275)*. *B.* Aus 1.5-Bis-benzamino-anthrachinon durch Oxydation mit Braunstein in rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 15° (BAYER & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646). — Die Lösung in Pyridin ist rot (B. & Co.). Absorptionsspektrum einer Lösung in Schwefelsäure + Borsäure: GRANDMOUGIN, *Ch. Z.* **34**, 1076. — Verwendung als Küpenfarbstoff: *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1221.

5-Chlor-4.8-bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon $C_{28}H_{17}O_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 4-Chlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon mit Kaliumpersulfat in rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 15° (BAYER & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Färbt Baumwolle in der Küpe rot.

3 (oder 7)-Chlor-4.8-bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon $C_{28}H_{17}O_5N_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6HCl(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon mit Kaliumpersulfat in rauchender Schwefelsäure (10% SO_3-Gehalt) unterhalb 15° (BAYER & Co., D. R. P. 238488; *C.* **1911** II, 1186; *Frdl.* **10**, 646). — Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind gelbrot. Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett.

2. *Aminoderivate des 2-Oxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

1-Amino-2-oxy-anthrachinon, α-Alizarinamid $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 275)*. Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640).

1-Amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon durch Reduktion mit siedender wäßriger Natriumsulfid-Lösung (BENESCH, *M.* **32**, 450). — Ziegelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 224°.

Anthrachinonyl-(1)-[2-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{29}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-2-methoxy-anthrachinon und 1-Chlor-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 273444; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 470). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Löst sich in heißem Nitrobenzol mit eosinroter Farbe. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Paraformaldehyd oder Borsäure schmutzig blau. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 170—180° 3.4;5.6-Diphthalyl-phenoxazin (Syst. No. 4299).

4-Brom-1-amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-2-methoxy-anthrachinon und Brom in Eisessig (I. G. Farbenind., NAWIASKY, D. R. P. 485275; *Frdl.* **16**, 1245). — F: 196—198° (I. G., N.). — Liefert bei der Kondensation mit p-Toluidin und folgenden Einw. von rauchender Schwefelsäure einen violetten Farbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 286092; *C.* **1915** II, 567; *Frdl.* **12**, 452).

1-Amino-2-mercapto-anthrachinon, [1-Amino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan $C_{14}H_9O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(SH)\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Natriumsulfid auf 140° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439). — Rotes, unbeständiges Pulver (Ch. F. Griesheim-Elektron). Die Lösung in verd. Natronlauge ist violettblau (Ch. F. Griesheim-Elektron). — Liefert mit Hypochlorit in alkal. Lösung 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Ch. F. Griesheim-Elektron). Das Natriumsalz gibt mit 1.1.2.2-Tetrabrom-äthan in Gegenwart von Natriumsulfid rote Nadeln vom Schmelzpunkt 262° (LENHARD, *Z. ang. Ch.* **25**, 2153). Liefert mit Aceton in Alkohol unter der Einw. von Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure 2.2-Dimethyl-4.5-phthalyl-2.3-dihydro-benzthiazol (BAYER & Co., D. R. P. 253089; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 642; L.). Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid 2-Phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol (B. & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640). Einw. von Benzoylchlorid, Chlorameisensäureäthylester und Schwefelkohlenstoff: L. — Natriumsalz. Schwarzbraune Nadeln (Ch. F. Griesheim-Elektron). Die Lösung in Wasser ist violettblau, die Lösung in Pyridin grünblau. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure verblaßt nach kurzer Zeit.

1-Amino-2-äthylmercapto-anthrachinon $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von p-Toluolsulfonsäureäthylester auf 1-Amino-2-mercapto-anthrachinon in alkoholisch-alkalischer Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 439). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 155—156°.

Anthrachinonyl-(2)-[2-mercapto-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{15}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von [1-Amino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan mit 2-Chlor-anthrachinon, Natriumacetat und Kupferchlorid in Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 248169; *C.* **1912** II, 215; *Frdl.* **10**, 746). — Rotbraune Prismen (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Pyridin ist orange. — Überführung in einen Küpenfarbstoff durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 170° oder durch Behandeln mit Braunstein in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) bei 15—20°: B. & Co. — Die gelbbraune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Formaldehyd blau.

S-[1-Amino-anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{11}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Aus [1-Amino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan und Chloressigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Löst sich in wäßr. Alkali mit roter, in Pyridin mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen einen gelben Farbstoff.

3-Amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die wäßr. Lösung der Alkalisalze der 2-[3-Amino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure und Erwärmen des entstandenen Harnstoffs mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448). — Rote Nadeln. F: 266° (I. G. Farbenind., KUNZ, v. ROSENBERG, D. R. P. 456584; *Frdl.* **16**, 1324; vgl. a. I. G. Farbenind., ALBRECHT, J. MÜLLER, D. R. P. 549285; *C.* **1932** II, 447).

5-Benzamino-2-mercapto-anthrachinon, [5-Benzamino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan $C_{21}H_{13}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumsulfid auf 6-Chlor-1-benzamino-anthrachinon in siedendem Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 254561; *C.* **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 606). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß auf 250—260° Bis-[5-benzamino-anthrachinonyl-(2)]-sulfid.

Bis-[5-benzamino-anthrachinonyl-(2)]-sulfid $C_{42}H_{24}O_6N_2S = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3]_2S$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes des [5-Benzamino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptans unter Luftabschluß auf 250—260° (BAYER & Co., D. R. P. 254561;

C. **1913** I, 356; *Frdl.* **11**, 606). Durch Erhitzen von 6-Chlor-1-benzamino-anthrachinon mit Kaliumxanthogenat oder mit Natriumtrithiocarbonat in Nitrobenzol auf 120—140° (B. & Co., D. R. P. 272298; *C.* **1914** I, 1387; *Frdl.* **11**, 605). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

6-Amino-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. Gibt mit Perchlormethylmercaptan einen braunen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 234922; *C.* **1911** II, 115; *Frdl.* **10**, 680). Die durch Kochen mit 2-Chlor-benzoylchlorid in Nitrobenzol erhaltene Verbindung liefert bei weiterem Kochen in Gegenwart von Kupferoxyd und Soda einen orange färbenden Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 238158; *C.* **1911** II, 1083; *Frdl.* **10**, 722).

x-Amino-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N$. *B.* Aus x-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 659) durch Erwärmen mit Natriumsulfid-Lösung (Benesch, *M.* **32**, 451). — F: 218—222°.

1-Amino-4-p-toluidino-2-phenoxy-anthrachinon $C_{27}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon mit Phenolnatrium in Phenol auf 190° (Bayer & Co., D. R. P. 263423; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 570). — Krystalle. Die Lösung in Chloroform ist blaurot. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat eine Wolle violettblau färbende Sulfonsäure.

3-Chlor-1.4-diamino-2-phenoxy-anthrachinon $C_{20}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon mit Phenolnatrium in Phenol (Bayer & Co., D. R. P. 263423; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 570). — Blättchen (aus Chlorbenzol). Löst sich in Pyridin mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Wolle rotviolett färbende Sulfonsäure.

S-[1.4-Diamino-anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)(NH_2)_2$. *B.* Aus 2-Brom-1.4-diamino-anthrachinon und Thioglykolsäure durch Erwärmen in alkal. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Löst sich in wäßr. Alkali mit blauvioletter, in Pyridin mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe. — Liefert beim Kochen in Nitrobenzol einen schmutzig roten Farbstoff.

1-Amino-4-p-toluidino-2-mercapto-anthrachinon, [1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-mercaptan $C_{21}H_{16}O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(SH)(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Liefert mit Aceton in Gegenwart von Zinkchlorid in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Alkohol 6-p-Toluidino-2.2-dimethyl-4.5-phthalyl-2.3-dihydro-benzthiazol (Syst. No. 4383) (Bayer & Co., D. R. P. 253089; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 642). Gibt mit Benzaldehyd in siedendem Nitrobenzol 6-p-Toluidino-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzthiazol (Syst. No. 4383) (B. & Co., D. R. P. 259037; *C.* **1913** I, 1643; *Frdl.* **11**, 641).

S-[1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäure $C_{23}H_{18}O_4N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon und Thioglykolsäure durch Erwärmen in alkal. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Löst sich in wäßr. Alkali und in Pyridin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe. — Liefert beim Kochen in Nitrobenzol und folgenden Sulfurieren einen blauen Wollfarbstoff.

3. ***Aminoderivat des 1-Oxy- oder des 2-Oxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

Anthrachinonyl-(1)-[x-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin $C_{28}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{14}H_7O_3$. *B.* Durch Erhitzen von Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit Natriumnitrit und Borsäure in konz. Schwefelsäure auf 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 249938; *C.* **1912** II, 777; *Frdl.* **10**, 635). — Dunkelviolette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: oberhalb 300°. — Gibt eine braunrote Hydrosulfitküpe. — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Formaldehyd blau.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1. *Aminoderivate des 4-Oxy-2-methyl-anthrachinons* $C_{15}H_{10}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$.

1-Amino-4-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 1-p-Toluolsulfamino-4-oxy-2-methyl-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure (Ullmann, Schmidt, *B.* **52**, 2112). — Violette metallglänzende Nadeln (aus Toluol). F: 257—258° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Aceton, schwer in Alkohol und Äther. Löst sich in heißem Eisessig mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in heißer verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe.

1-p-Toluidino-4-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluidin, Kaliumacetat und einer Spur Kupferpulver (Ullmann, Schmidt, *B.* **52**, 2109). — Blauviolette Krystalle (aus Eisessig). F: 191° (korr.). Löslich in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr wenig löslich in heißem Äther und heißem Alkohol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

1-p-Toluolsulfamino-4-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-4-oxy-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid, Kaliumacetat und wenig Kupferacetat in Amylalkohol (Ullmann, Schmidt, *B.* **52**, 2112). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214° (korr.). Schwer löslich in Alkohol und Äther; in der Wärme in Benzol, Aceton und Eisessig mit gelber Farbe löslich. — Löst sich in Alkalien mit rotvioletter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

1-Amino-4-p-tolylmercapto-2-methyl-anthrachinon $C_{22}H_{17}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon und Thio-p-kresol in siedender alkoholischer Kalilauge (BASF, D. R. P. 251115; *C.* **1912** II, 1246; *Frdl.* **11**, 600). — Bronzeglänzendes, braunrotes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Liefert bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat bei 20—25° einen blauroten Farbstoff (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 602).

2. *Aminoderivat des 4-Oxy- oder des 5-Oxy-2-methyl-anthrachinons* $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ oder $HO\cdot C_6H_3(CO)_2\cdot C_6H_3\cdot CH_3$.

5-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-5-oxy-2-methyl-anthrachinon, „Aminochrysophansäure" $C_{15}H_{11}O_3N = HO\cdot C_{15}H_8(:O)_2\cdot NH_2$. Der im *Hptw., S. 278* beschriebenen Verbindung kommt nach O. Fischer, Gross (*J. pr.* [2] **84**, 374) die Konstitution eines Monoimids der Chrysophansäure zu.

f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

2(oder 2′)-Amino-4′.4″-dioxy-fuchson, Aminoaurin, Isatinrot $C_{19}H_{15}O_3N$, Formel I oder II (*S. 279*). Wird durch Zinkstaub und Eisessig zur Leukobase (S. 344) reduziert (Danaila, *C.* **1910** I, 1148).

I. II.

3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

ω-Amino-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Amino-gallacetophenon $C_8H_9O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus ω-Azido-gallacetophenon durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (Barger, Ewins, *Soc.* **97**, 2261). — Physiologische Wirkung: B., Dale, *C.* **1911** I, 29. — $C_8H_9O_4N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 259—260° (B., E.). Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung wird beim Aufbewahren dunkel. Gibt mit Ferrichlorid eine schmutzig grüne Färbung, die bald in Braungelb umschlägt.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Aminoderivate des 1.2-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Amino-alizarin, „*β*-Amino-alizarin“ $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 285*). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Nitrobenzol auf 180° 7-Oxy-2-phenyl-5.6-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4300) (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 641). Beim Erhitzen mit Kaliumxanthogenat in Nitrobenzol auf 170° entsteht ein Produkt, das Baumwolle aus orangefarbener Küpe rötlichgelb anfärbt (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291984; *C.* **1916** I, 1288; *Frdl.* **13**, 403). Über die Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 284181; *C.* **1915** I, 1349; *Frdl.* **12**, 458.

4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Amino-alizarin, „*α*-Amino-alizarin“ $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 286*). *B.* Bei längerem Kochen der Verbindung $C_{14}H_6O_6N_2S_2$ (S. 462) mit verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* **11**, 569).

4-Amino-1.2-dimethoxy-anthrachinon, 4-Amino-alizarindimethyläther $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-alizarindimethyläther beim Erwärmen mit Ammoniumsulfid in Wasser auf dem Wasserbad (SEER, KARL, *M.* **34**, 640). — Dunkelrote Krystalle (aus wäßr. Pyridin). F: ca. 182—185°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter, in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung mit anfangs violetter, später in Rot umschlagender Farbe.

3-Chlor-4-amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Chlor-4-amino-alizarin $C_{14}H_8O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6Cl(OH)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_4O_6N_2Cl_2S_2$ (S. 466) beim Kochen mit verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* **11**, 569).

3-Chlor-4-anilino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Chlor-4-anilino-alizarin $C_{20}H_{12}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6Cl(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-4-nitro-alizarin beim Erwärmen mit Anilin in Sodalösung auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 2707). — Schwärzliche Nadeln (aus Benzol). F: 223—224°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit honiggelber, in warmer Sodalösung mit bordeauxroter Farbe. Färbt gebeizte Baumwolle blauviolett, chromgebeizte Wolle violett.

3-Brom-4-amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Brom-4-amino-alizarin $C_{14}H_8O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_2\cdot NH_2$. *B.* Aus der Verbindung $C_{14}H_4O_6N_2BrS_2$ (S. 466) beim Kochen mit verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* **1914** I, 313; *Frdl.* **11**, 569).

2. ***Aminoderivate des 1.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon, 4-Amino-purpuroxanthin $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 288*). Liefert beim Erhitzen mit Paraformaldehyd in Nitrobenzol 6-Oxy-4.5-phthalyl-benzoxazol (Syst. No. 4300), beim Erhitzen mit Benzaldehyd 6-Oxy-2-phenyl-4.5-phthalyl-benzoxazol (BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 640).

4-Amino-1.3-diphenoxy-anthrachinon, 4-Amino-purpuroxanthin-diphenyläther $C_{26}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot C_6H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Eintragen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon in eine durch Erhitzen von Phenol mit Kaliumacetat und Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Kupferacetat dargestellte Schmelze und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 180—190° (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2168). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 184°. Sehr wenig löslich in siedendem Äther und Alkohol, leicht in heißem Aceton, sehr leicht in siedendem Toluol mit rotbrauner Farbe.

4-Amino-1-oxy-3-mercapto-anthrachinon $C_{14}H_9O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(SH)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon mit Schwefel und krystallisiertem Natriumsulfid auf 140—150° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 398; *Frdl.* **12**, 440). — Bräunlichrotes Pulver. Unlöslich in Wasser. — Die Lösung in Pyridin

ist rotviolett und wird bei Zusatz von Natronlauge blau. Die rote Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt beim Zufügen von Borsäure in Violett um.

4-Amino-1-oxy-3-p-tolylmercapto-anthrachinon $C_{21}H_{15}O_3NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Brom-4-amino-1-oxy-anthrachinon beim Kochen mit Thio-p-kresol in alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 251115; *C.* **1912** II, 1246; *Frdl.* **11**, 600). — Braunviolette Nadeln. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit blauroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure-monohydrat bei 20—25° ein violettrotes Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe löst und Wolle rotviolett anfärbt (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 602).

4-Amino-1.3-bis-äthylmercapto-anthrachinon $C_{18}H_{17}O_2NS_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(S\cdot C_2H_5)_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Äthylmercaptan und Natriumäthylat in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 598). — Granatrote Blättchen. Löst sich in Chloroform und in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

3. ***Aminoderivate des 1.4-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

6-Chlor-5-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1.4-dioxy-anthrachinon, 6-Chlor-5-[anthrachinonyl-(2)-amino]-chinizarin $C_{28}H_{14}O_6NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.6-Dichlor-chinizarin und 2-Amino-anthrachinon beim Kochen in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat (FREY, *B.* **45**, 1363). — F: oberhalb 300°. Unlöslich in Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

6.7.8-Trichlor-5-p-toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon, 6.7.8-Trichlor-5-p-toluidino-chinizarin $C_{21}H_{12}O_4NCl_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6Cl_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 5.6.7.8-Tetrachlor-chinizarin mit p-Toluidin, Kupferpulver und Natriumcarbonat auf 190° bis 200° (HÖVERMANN, *B.* **47**, 1212). — Tiefviolette Nadeln (aus Toluol + Ligroin). Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Löst sich in heißer Kalilauge mit dunkelblauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

5.8-Dianilino-1.4-dioxy-anthrachinon, 5.8-Dianilino-chinizarin $C_{26}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 5.8-Dichlor-chinizarin beim Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat auf 150—160° (FREY, *B.* **45**, 1360; vgl. dazu ZAHN, OCHWAT, *A.* **462**, 91 Anm. 1; I. G. Farbenind., Z., O., D. R. P. 435478; *Frdl.* **15**, 678). — Dunkelblaue Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 258—260° (Z., O.).

4. ***Aminoderivate des 1.5-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

2.6-Diamino-1.5-dimercapto-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natriumpolysulfid-Lösung unter Druck (BASF, D. R. P. 260905; *C.* **1913** II, 197; *Frdl.* **11**, 637). — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Benzaldehyd und Pyridin auf 50—60° die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4641); bei längerem Erhitzen der Pyridinlösung mit Benzaldehyd oder Benzalchlorid sowie beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzotrichlorid entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4641).

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrarufin $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 289*). Liefert bei Einw. von Natriumchlorat und konz. Salzsäure 2.3.6.7-Tetrachlor-anthratrichinon(1.4;5.8;9.10)(?) (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 501) (Höchster Farbw., D. R. P. 258556; *C.* **1913** I, 1641; *Frdl.* **11**, 549). Beim Diazotieren und Behandeln mit Natriumarsenit in Sodalösung entsteht 1.5-Dioxy-

anthrachinon-diarsinsäure-(4.8) (Syst. No. 2323) (BENDA, *J. pr.* [2] **95**, 99). 4.8-Diamino-anthrarufin liefert bei der Kondensation mit [4-Chlor-phenyl]-anthrachinonyl-(2)-keton einen blauen Küpenfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 255821; *C.* **1913** I, 576; *Frdl.* **11**, 629).

4.8-Diamino-1.5-dimethoxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$ *(S. 290)*. Über die Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 255821, 256761; *C.* **1913** I, 576, 976; *Frdl.* **11**, 629, 585.

4.8-Bis-methylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-methylamino-anthrarufin $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CH_3$ *(S. 290)*. *B.* Aus 4.8-Diamino-anthrarufin beim Erwärmen mit Methanol und 96%iger Schwefelsäure auf 170° (BAYER & Co., D. R. P. 288825; *C.* **1916** I, 86; *Frdl.* **12**, 415). — Metallisch glänzende Prismen (aus Nitrobenzol). Die Lösungen in siedendem Nitrobenzol, Anilin und Pyridin sind grünblau. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Borsäure grünblau.

4.8-Bis-benzamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-benzamino-anthrarufin $C_{28}H_{18}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ *(S. 291)*. Zur Verwendung als Küpenfarbstoff vgl. BAYER & Co., D. R. P. 226940; *C.* **1910** II, 1343; *Frdl.* **10**, 650.

4.8-Diamino-1.5-bis-äthylmercapto-anthrachinon $C_{18}H_{18}O_2N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_2(S\cdot C_2H_5)(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_2H_5)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon mit Äthylmercaptan und Natriumäthylat in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 224589; *C.* **1910** II, 611; *Frdl.* **10**, 598). — Stahlblaue Blättchen, die sich in Chloroform mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen.

5. ***Aminoderivate des 1.8-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

3-Amino-1.8-dioxy-anthrachinon, 3-Amino-chrysazin $C_{14}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Rheinamid (Ergw. Bd. X, S. 511) beim Behandeln mit Natriumhypochlorit-Lösung (OESTERLE, *C.* **1912** I, 142; *Ar.* **250**, 304). — Zinnoberrote Nadeln (aus Essigester). F: 258° (OE., *C.* **1912** I, 142). — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol und überschüssiger Schwefelsäure und Eintragen von Natriumnitrit in das Reaktionsgemisch 1.8-Dioxy-anthrachinon (OE., *C.* **1912** I, 142). Beim Diazotieren mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad entsteht 1.3.8-Trioxy-anthrachinon (OE., *Ar.* **250**, 304). — 3-Amino-chrysazin löst sich in verd. Salzsäure mit gelbroter, in verd. Natronlauge sowie in heißer Sodalösung mit roter Farbe (OE., *C.* **1912** I, 142).

6. ***Aminoderivate des 2.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

1.4-Diamino-2.3-diphenoxy-anthrachinon, 1.4-Diamino-hystazarin-diphenyläther $C_{26}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei energischer Einw. von Natriumphenolat in Phenol auf 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 263423; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 570). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure, die Wolle rotviolett färbt. Die Lösung in Pyridin ist rotviolett.

1.4-Diamino-2.3-bis-p-tolylmercapto-anthrachinon $C_{28}H_{22}O_2N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon beim Kochen mit Thio-p-kresol in alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 251115; *C.* **1912** II, 1246; *Frdl.* **11**, 600). — Blaue Nadeln. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit grünstichig blauer, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Liefert beim Sulfurieren einen blauen Farbstoff, der Wolle grünblau färbt (BASF, D. R. P. 251709; *C.* **1912** II, 1506; *Frdl.* **11**, 602).

1.4-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.3) $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2(NH_2)_2$. *B.* Aus 2.3-Dichlor-1.4-diamino-anthrachinon und Thioglykolsäure (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 648). — Liefert beim Erhitzen auf 120° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4841). — Löst sich in Pyridin mit rotvioletter, in wäßr. Alkali mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

7. ***Aminoderivate des 2.6-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2 C_6H_3 \cdot OH$.

1.5-Diamino-2.6-dimercapto-anthrachinon $C_{14}H_{10}O_2N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Natriumsulfid auf 150° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 290084; *C.* **1916** I, 397; *Frdl.* **12**, 440). — Braunrotes Pulver.

1.5-Diamino-anthrachinon-bis-thioglykolsäure-(2.6) $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_2(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)(CO)_2C_6H_2(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$. *B.* Aus 1.5-Diamino-2.6-dimercapto-anthrachinon und Chloressigsäure oder aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon und Thioglykolsäure (BAYER & Co., D. R. P. 232076; *C.* **1911** I, 939; *Frdl.* **10**, 647). — Kondensiert sich beim Kochen mit Nitrobenzol zu der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4641). — Löst sich in Pyridin mit roter, in wäßr. Alkali mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

8. ***Aminoderivate des 2.7-Dioxy-phenanthrenchinons*** $C_{14}H_8O_4 = (O:)_2C_{14}H_6(OH)_2$.

x-Amino-2.7-dioxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_9O_4N = (O:)_2C_{14}H_5(OH)_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus x-Nitro-2.7-dioxy-phenanthrenchinon (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 724) durch Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 621). — Braune Tafeln. Ist bei 290° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalilaugen.

x-Acetamino-2.7-diacetoxy-phenanthrenchinon $C_{20}H_{15}O_7N = (O:)_2C_{14}H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus x-Amino-2.7-dioxy-phenanthrenchinon beim Kochen mit Acetanhydrid und wenig Pyridin (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* **109**, 622). — Amorph. Ist bei 295° noch nicht geschmolzen.

2. Aminoderivat des 3.4-Dioxy-1-methyl-anthrachinons $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$.

2-Amino-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3.4-dioxy-1-methyl-anthrachinon beim Erwärmen mit Zinnchlorür und verd. Kalilauge auf dem Wasserbad (O. FISCHER, REBSAMEN, *B.* **47**, 464). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 285°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe; beim Zufügen von geschmolzener Borsäure geht die Farbe in Rot über.

4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Aminoderivate des 3.5.6.7(oder 2.5.6.7)-Tetraoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthrens bezw. **5.6.7-Trioxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthrens** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_4C_{15}H_9 \cdot CHO$ bezw. $(HO)_3C_{15}H_9O{:}CH \cdot OH$.

10-Amino-3.5.6.7(oder 2.5.6.7)-tetraoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-Amino-5.6.7-trioxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, Colchicinsäure $C_{16}H_{15}O_5N$,

s. untenstehende Formeln[1]). Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. —

$CH_2\cdot C(CH_3)\cdot NH_2$ / HO· / ·CHO / HO OH OH oder $CH_2\cdot C(CH_3)\cdot NH_2$ / HO· / ·OH / HO OH CHO

bezw. CH_2—$C(CH_3)\cdot NH_2$ / HO· / C=CH / C:CH·OH / CH—CO / HO OH oder CH_2—$C(CH_3)\cdot NH_2$ / HO· / C=CH / CO / CH—C:CH·OH / HO OH

B. Aus Colchicein (S. 519) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,15) auf 110—140°, neben anderen Produkten (ZEISEL, *M.* 9, 22). — Braune Flocken (Z.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat-Lösung Bernsteinsäure und Oxalsäure (W., *C.* 1914 II, 1455). Bei der Kalischmelze und folgenden Oxydation des Reaktionsproduktes mit Kaliumpermanganat erhält man Terephthalsäure und Trimellitsäure (W., *C.* 1914 II, 1455). Bei Einw. von Pikrinsäure auf Colchicinsäure entsteht ein gelber Niederschlag (Z.). — Colchicinsäure löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (Z.). In verdünnter salzsaurer Lösung bewirkt Ferrichlorid eine braunrote Färbung (Z.). Fällungen mit Metallsalzen: Z.

Dimethylcolchicinsäure $C_{18}H_{19}O_5N = (CH_3\cdot O)_2(HO)_2C_{15}H_8(NH_2)\cdot CHO$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_{15}H_8O(NH_2)$:CH·OH. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Colchicein (S. 519) mit 30%iger Salzsäure auf 110° (ZEISEL, *M.* 9, 18). — Hellgelbe Prismen. Enthält $4^1/_2$ Mol H_2O, die bei 119° nicht vollständig entweichen; beginnt bei etwas höherer Temperatur sich zu zersetzen und ist bei 141—142° zu einer braungelben zähen Flüssigkeit geschmolzen (Z.). — Gibt mit Pikrinsäure einen anfangs amorphen, später krystallinen gelben Niederschlag (Z.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Z.). Die wäßr. Lösungen der Dimethylcolchicinsäure sowie ihres Hydrochlorids werden bei Einw. von wenig Ferrichlorid granatrot; durch überschüssige Salzsäure sowie durch mehr Ferrichlorid schlägt die Färbung in Grün um (Z.). Fällungen mit Metallsalzen: Z. — $C_{18}H_{19}O_5N + HCl + H_2O$. Nadeln. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 150°; wenig oberhalb dieser Temperatur findet Zersetzung statt (Z.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, löslich in ca. 50 Tln. Wasser.

Trimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{21}O_5N = (CH_3\cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(NH_2)\cdot CHO$ bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{15}H_8O(NH_2)$:CH·OH. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. — *B.* Entsteht neben Colchicinsäure und Dimethylcolchicinsäure beim Erwärmen von Colchicein (S. 519) mit Salzsäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad; das Monohydrochlorid der Trimethylcolchicinsäure läßt sich von den Hydrochloriden der Colchicinsäure und Dimethylcolchicinsäure durch Ausschütteln der salzsauren Reaktionslösung mit Chloroform trennen (ZEISEL, *M.* 9, 10). Reindarstellung über das Dihydrochlorid: W., *C.* 1911 I, 1638. — Die aus der heißen wäßrigen Lösung des Monohydrochlorids durch die berechnete Menge Kalilauge ausgefällten gelben Prismen enthalten 2 Mol H_2O, die anscheinend teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, vollständig bei 135° entweichen (Z., *M.* 9, 16). Die entwässerte Verbindung schmilzt bei 159° (Z., *M.* 9, 17). Ebullioskopisches Verhalten in Aceton und in Eisessig: Z., v. STOCKERT, *M.* 34, 1335. — Liefert beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung Tribromtrimethylcolchicinsäure (S. 523) (Z., v. ST., *M.* 34, 1346). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol auf 110° im Rohr erhält man je nach den Mengenverhältnissen 10-Dimethylamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren oder Trimethyl-[5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-methoxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(10)]-ammoniumjodid (JOHANNY, Z., *M.* 9, 875). Bei Einw. von Pikrinsäure bildet sich ein citronengelber Niederschlag (Z., *M.* 9, 14). Wasserfreie Trimethylcolchicinsäure liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Benzol im Rohr auf 100° Colchicein (S. 519) (J., Z., *M.* 9, 873). Das Monohydrochlorid liefert beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in 10%iger Kalilauge 10-Benzolsulfamino-5.6.7-trimethoxy-3 (oder 2)-oxo-10-methyl-2 (oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren (S. 522); mit Benzolsulfochlorid in Pyridin entstehen die beiden Formen des 10-Benzolsulfamino-5.6.7-trimethoxy-3 (oder 2)-oxo-10-methyl-2 (oder 3)-[benzolsulfonyloxy-methylen]-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthrens (S. 523) (W., *C.* 1911 I, 1639). — Physiologische Wirkung: FÜHNER, *Ar. Pth.* 72, 232. — Die wäßr. Lösungen der Trimethylcolchicinsäure und ihres Monohydrochlorids werden bei Einw. von wenig Ferrichlorid granatrot; durch mehr Ferrichlorid sowie durch überschüssige Salzsäure

---

[1]) Der vorliegende und die folgenden Artikel enthalten die gesamte Literatur über Colchicinsäure und deren Derivate bis zum 1. I. 1920.

schlägt die Färbung in Grün um (Z., *M.* 9, 15). Fällungen mit Metallsalzen: Z., *M.* 9, 14. — $C_{19}H_{21}O_5N + 2CH_3 \cdot OH$. *B.* Beim Aufbewahren von Trimethylcolchicinsäure unter Methanol (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 875). Nadeln. — $C_{19}H_{21}O_5N + HCl + aq$. Gelbliche Blättchen. Mäßig löslich in kaltem Wasser (Z., *M.* 9, 13). — $C_{19}H_{21}O_5N + 2HCl + H_2O$. Dunkelgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in alkoh. Salzsäure, unlöslich in Äther (W., *C.* 1911 I, 1638). Geht bei 100° in das Monohydrochlorid über. — $2C_{19}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur (Z., *M.* 9, 15).

10-Dimethylamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-Dimethylamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, „Trimethylcolchidimethinsäure" $C_{21}H_{25}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO) \cdot N(CH_3)_2$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot OH) \cdot N(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. — *B.* Aus Trimethylcolchicinsäure beim Erhitzen mit der berechneten Menge Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 876). — Krystalle. Enthält $^1/_2$ Mol H_2O, das auch beim Erhitzen der Substanz auf 150° noch nicht entweicht. F: 126°.

Trimethyl-[5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-methoxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthryl-(10)]-ammoniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot O \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. — *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethyl-colchicinsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 110° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 877). — Die freie Base entwickelt schon beim Kochen der methylalkoholischen Lösung Trimethylamin (J., Z., *M.* 9, 881). — Jodid $C_{23}H_{30}O_5N \cdot I + H_2O$. Krystalle (aus verd. Methanol). Hält das Krystallwasser noch bei 180° zurück. Beginnt bei 200° sich zu zersetzen.

10-Acetamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-Acetamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, Colchicein $C_{21}H_{23}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(NH \cdot CO \cdot CH_3):CH \cdot OH$ [1]). Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. — *B.* Beim Kochen von Colchicin (S. 520) mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure (ZEISEL, *M.* 7, 585; vgl. OBERLIN, *J.* 1856, 548; HÜBLER, *J.* 1864, 450). Entsteht auch beim Kochen von Colchicin mit Alkalilauge (HÜBLER, Z., *M.* 9, 7). Beim Erhitzen von wasserfreier Trimethylcolchicinsäure (S. 518) mit Acetanhydrid in Benzol im Rohr auf 100° (JOHANNY, Z., *M.* 9, 873). — Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen auf 140—150°; krystallwasserhaltiges Colchicein schmilzt in offener Capillare bei 139—141°, in geschlossener bei 156—162°; die wasserfreie Verbindung ist bei 172° geschmolzen (Z., *M.* 7, 590). Colchicein ist linksdrehend (Z., *M.* 7, 592). Ist triboluminescent (VAN ECK, *C.* 1911 II, 343). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol (Z., *M.* 7, 590). Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten in Äthylenbromid und in Eisessig: Z., v. STOCKERT, *M.* 34, 1337. Ist gegen Lackmus neutral (Z., *M.* 7, 590). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz Oktahydrocolchicein (S. 348) (W., *A.* 439, 74). Bei der Einw. von überschüssigem Brom in Essigsäure auf Colchicein in der Kälte entsteht Tribromcolchicein (S. 523) (Z., v. ST., *M.* 34, 1345); fügt man zu einer Lösung von Colchicein in Eisessig Brom und erwärmt man nach längerem Aufbewahren in der Kälte das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad, so erhält man ein Tribromderivat der 10-Acetamino-3 (oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) (Syst. No. 1914) (W., *Ber. Heidelberg Akad.* 1919 A, No. 16, S. 7; vgl. *A.* 439, 61). Bei der Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf eine Lösung von Colchicein in verd. Natronlauge unter Kühlung entsteht N-Acetyl-jodcolchinol (S. 346) (W., *C.* 1914 II, 1455). Colchicein liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,15) auf dem Wasserbad außer Essigsäure hauptsächlich Trimethylcolchicinsäure; beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 110° erhält man Dimethylcolchicinsäure als Hauptprodukt; durch Erhitzen der Mutterlaugen mit 30%iger Salzsäure auf 140° wurde Colchicinsäure gewonnen; bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,15) auf 150° findet Abspaltung von Ammoniak statt (Z., *M.* 9, 8). Beim Erhitzen von Colchicein mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° entstehen Colchicin und N-Methyl-colchicin (S. 521) (JOHANNY, Z., *M.* 9, 868). — Wirkt weniger giftig als Colchicin (FÜHNER, *Ar. Pth.* 72, 231). — Eine Lösung von Colchicein in Alkohol wird durch wenig Ferrichlorid granatrot, bei weiteren Zufügen von Ferrichlorid oder von Salzsäure grün gefärbt; aus der grünen Lösung wird durch Chloroform

[1]) Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über Colchicein bis zum 1. I. 1920.

ein roter Farbstoff ausgezogen (Z., *M.* 7, 591; 9, 4 Anm.). Zeigt mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salpeterschwefelsäure dieselben Farbreaktionen wie Colchicin (Z., *M.* 7, 591). Fällungen mit Metallsalzen: Z., *M.* 7, 591. — $Cu(C_{21}H_{22}O_6N)_2 + 5H_2O$. Grüne Krystalle; das Krystallwasser entweicht im Vakuum über Schwefelsäure; die getrocknete Substanz ist bräunlich olivgrün und nimmt an der Luft einen Teil des Krystallwassers wieder auf (Z., *M.* 7, 593; vgl. auch H.). Löslich in Alkohol. — $C_{21}H_{23}O_6N + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (Z., *M.* 7, 591, 592). — Bariumsalz. Amorph (H.).

10-Acetamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-methoxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, Colchicin $C_{22}H_{25}O_6N = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_8O(NH\cdot CO\cdot CH_3){:}CH\cdot O\cdot CH_3$ [1]). Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69.

V. In der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale) (GEIGER, *A.* 7, 275; vgl. PELLETIER, CAVENTOU, *A. ch.* [2] 14, 75) und anderen Colchicum-Arten (s. C. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1929], S. 146). Die Samen der Herbstzeitlose enthalten 0,03—0,6%, die Knollen 0,03—0,2% Colchicin (WEHMER, S. 145); in frischen Blüten fand NAGELVOORT (*C.* **1901** II, 553) 0,1%, BREDEMANN (*C.* **1904** I, 124) 0,6% Colchicin. Über Schwankungen des Colchicingehaltes in Colchicum autumnale vgl. BURMANN, *Bl.* [4] 11, 173. Colchicin kommt vor in den Knollen von Gloriosa superba (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* 107, 839), in verschiedenen Merendera-Arten (ALBO, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] 12, 228). — *B.* Aus Colchicein beim Erwärmen mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 868). — Zur Gewinnung des Colchicins extrahiert man Colchicumsamen mit heißem 90%igem Alkohol, destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Chloroform aus; aus der Chloroformlösung läßt sich Colchicin als krystallisierte additionelle Verbindung mit Chloroform isolieren (Z., *M.* 7, 568; vgl. auch HÜBLER, *J.* **1864**, 450). Eine Übersicht über die älteren Darstellungsverfahren findet sich bei Z., *M.* 7, 558. — Hellgelb. Amorphe Flitter, die bei 142° erweichen und bei 147° geschmolzen sind (MERCK, *P. C. H.* 57, 619; *C.* **1916** II, 662; vgl. a. Z., *M.* 7, 580); Nadeln (aus Essigester), F: 155—157° (CL., GR., T.). Colchicin krystallisiert aus Wasser mit ca. 1,5 Mol H_2O, die schon beim Aufbewahren über Schwefelsäure entweichen (M.). Krystallisiert aus Chloroform in Nadeln, die je nach den Krystallisationsbedingungen verschiedene Mengen Krystallchloroform enthalten (Z., *M.* 7, 571; vgl. HOUDÈS, *C. r.* 98, 1443; M.). Über krystalläther-haltiges Colchicin vgl. M. Brechungsindices der Krystalle: BOLLAND, *M.* 31, 417. Chloroformhaltiges Colchicin ist triboluminescent (Z., *M.* 7, 575; vgl. VAN ECK, *C.* **1911** II, 343). Colchicin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther (Z., *M.* 7, 581; M.); lösungsmittelfreies Colchicin löst sich sehr leicht in Wasser (ASCHOFF, zit. bei BLEY, *Ar.* 139, 8; HÜBSCHMANN, *Ar.* 142, 331); ist in warmem Wasser weniger löslich als in kaltem (Z., *M.* 7, 580). Das Sesquihydrat ist bei Zimmertemperatur in ca. 70 Tln. Wasser löslich (M.). Über die Löslichkeit von Colchicin in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. auch BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1141. Kryoskopisches Verhalten in Wasser, Äthylenbromid und Eisessig: Z., v. STOCKERT, *M.* 34, 1332; in Benzol: M. Ebullioskopisches Verhalten in Äthylenbromid und in Eisessig: Z., v. ST. Diffusion durch eine Pergamenthülse: Z., v. ST., *M.* 34, 1330. $[\alpha]_D^{16,5}$: —121° (in Chloroform; c = 0,9); $[\alpha]_D$: —429° (in Wasser; c = 1,8) (CLEWER, GREEN, TUTIN, *Soc.* 107, 840). Zeigt in Chloroform-Lösung Mutarotation (C., G., T.). Die wäßr. Lösung reagiert auf Lackmus neutral (ASCHOFF, zit. bei BLEY, *Ar.* 139, 8). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 18°: v. WEISSE, LÉVY, *J. Chim. phys.* 14, 276.

Färbt sich am Licht dunkler; über die dabei entstehende Verbindung vgl. JACOBJ, *Ar. Pth.* 27, 130. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Bernsteinsäure und in geringer Menge Pikrinsäure (WINDAUS, *C.* **1914** II, 1455). Beim Behandeln mit einer 4%igen wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung in 2%iger Kalilauge bei 0° entstehen N-Acetyl-colchid (Formel I (Syst. No. 2644) und wenig N-Acetyl-colchinsäureanhydrid (Formel II) (Syst. No. 2644)

```
CH3·O·/‾‾\ CH2‾\C(CH3)·NH·CO·CH3(?)      CH3·O·/‾‾\ CH2‾\C(CH3)·NH·CO·CH3
CH3·O·|   |      |                        CH3·O·|   |      |
       \__/‾‾C ══ C‾‾CO                          \__/‾‾C ══ C‾‾CO
  CH3·O    H2C ———— O                       CH3·O    OC ———— O
              I.                                         II.
```

(W., *C.* **1911** I, 1641; *A.* **439**, 68); erwärmt man Colchicin mit Kaliumpermanganat in 5%iger Kalilauge auf dem Wasserbad, so erhält man Oxalsäure und 3.4.5-Trimethoxy-phthalsäure (W., *C.* **1911** I, 1638; **1914** II, 1455). Bei der Oxydation von Colchicin mit Chromschwefelsäure entstehen u. a. Oxycolchicin (S. 525), Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure (ZEISEL, FRIEDRICH, *M.* 34, 1181). Colchicin liefert beim Behandeln mit 4 Mol Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinschwarz Oktahydrocolchicin (S. 348) (W., *A.* **439**, 74). Beim

---

[1]) Der vorliegende Artikel berücksichtigt die Literatur über Colchicin bis zum 1. I. 1920.

Einleiten von Wasserstoff unter gelindem Überdruck in eine wäßrig-alkoholische Lösung von Colchicin bei Gegenwart von kolloidalem Palladium erhält man Tetrahydrocolchicin (s. u.) (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279999; *C.* **1914** II, 1214; *Frdl.* **12**, 763). Colchicin liefert beim Behandeln mit Brom in Wasser je nach der angewandten Brommenge Monobromcolchicin oder Dibromcolchicin; Einw. von überschüssigem Brom in Methanol führt zu Tribromcolchicin (Z., v. STOCKERT, *M.* **34**, 1339). Colchicin geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure in Colchicein über (OBERLIN, *J.* **1856**, 548; vgl. a. HÜBLER, *J.* **1864**, 450; Z., *M.* **7**, 585); ebenso wirkt siedende Alkalilauge (HÜBLER, Z., *M.* **9**, 7). Bei der Kalischmelze von Colchicin und Oxydation des Reaktionsprodukts mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung erhält man Terephthalsäure und Trimellitsäure (W., *C.* **1914** II, 1455). Bei Einw. von alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° entsteht eine Verbindung $C_{21}H_{24}O_5N_2$ (s. u.) (Z., *M.* **9**, 25). — Colchicin schmeckt intensiv bitter (GEIGER, *A.* **7**, 275). Colchicin ist ein in der Kälte sehr langsam, in der Wärme bedeutend schneller wirkendes Gift; es lähmt vor allem das zentrale Nervensystem; über seine physiologische Wirkung vgl. H. FÜHNER, in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 493.

Colchicin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erhitzen in Rot umschlägt (ZEISEL, *M.* **7**, 582). Die Lösung in konz. Salpetersäure ist anfangs violett und geht allmählich in Gelb über (ASCHOFF, zit. bei BLEY, *Ar.* **139**, 8). Farbreaktion mit Salpeterschwefelsäure: ASCHOFF; HÜBLER, *J.* **1864**, 451. Colchicin gibt mit einer Lösung von seleniger Säure in konz. Schwefelsäure eine in der Kälte citronengelbe, in der Hitze gelblichbraune Färbung (MECKE, *C.* **1899** II, 684). Über weitere Farbenreaktionen von Colchicin vgl. Z.; MANDELIN, *Fr.* **23**, 236; LUCHINI, *Fr.* **25**, 567; KUNDRAT, *Fr.* **28**, 710; BARILLOT, *Bl.* [3] **11**, 515. Colchicin wird durch Gerbsäure selbst aus sehr verd. Lösungen gefällt (ASCHOFF, zit. bei BLEY, *Ar.* **139**, 9; HÜBLER; Z., *M.* **7**, 583). Eine Zusammenstellung der Fällungen mit Metallsalzen findet sich bei ZEISEL, *M.* **7**, 582. Mikrochemischer Nachweis: BOLLAND, *M.* **29**, 988; REICHARD, *Fr.* **53**, 529; TUNMANN, *C.* **1919** II, 42. Über den Nachweis des Colchicins in Leichenteilen usw. vgl. STRUVE, *Fr.* **12**, 165; DANNENBERG, *Fr.* **18**, 129; HERTEL, *Fr.* **21**, 153; OBOLONSKI, *Fr.* **29**, 493; HILGER, JANSEN, *Fr.* **36**, 346; FÜHNER, *Ar. Pth.* **63**, 357. — Prüfung von Colchicin auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 168. — Quantitative Bestimmung durch Fällung mit Kaliumquecksilberjodid und Titration des Reagens-Überschusses: HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1163, 1212; *C.* **1909** II, 938. Fällung von Colchicin mit Kieselsäure-Wolframsäure: JENSEN, *Pharm. J.* [4] **36**, 658; *C.* **1913** II, 443. Colorimetrische Bestimmung mit Ferrichlorid: FABINYI, *Ch. Z.* **35**, 1099. Bestimmung des Colchicingehalts in den Knollen und Samen der Herbstzeitlose: KREMEL, *Fr.* **29**, 727; GORDIN, PRESCOTT, *C.* **1900** II, 784; BLAU, *Fr.* **43**, 720; BREDEMANN, *Fr.* **43**, 722; PANCHAUD, *Fr.* **43**, 723, **51**, 703; LYONS, *C.* **1909** I, 1511; FARR, WRIGHT, *C.* **1911** I, 43.

$C_{22}H_{25}O_6N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. Leicht löslich in Alkohol (ZEISEL, *M.* **7**, 583).

Tetrahydrocolchicin $C_{22}H_{29}O_6N$. *B.* Aus Colchicin beim Behandeln mit Wasserstoff unter geringem Überdruck in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279999; *C.* **1914** II, 1214; *Frdl.* **12**, 763). — Amorphe Masse. F: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther, schwer in heißem Wasser. — Ist weniger giftig als Colchicin. — Löst sich in konz. Salpetersäure mit violetter Farbe; die Lösung wird sofort farblos. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine anfangs hellbraune, später weinrote Färbung.

Verbindung $C_{21}H_{24}O_5N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Colchicin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (ZEISEL, *M.* **9**, 25). — Krystalle mit $^1/_2$ C_2H_6O (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Colchicein. — Die Lösung in verd. Alkohol wird durch Ferrichlorid intensiv braun gefärbt. Beim Zufügen von wenig Kaliumnitrit zu der stark salzsauren Lösung tritt eine violette Färbung auf; durch überschüssiges Kaliumnitrit schlägt sie in Braun um.

10-[Methyl-acetyl-amino]-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. **10-[Methyl-acetyl-amino]-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-Methyl-colchicein** $C_{22}H_{25}O_6N = (CH_3\cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH\cdot OH)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Beim Kochen von N-Methyl-colchicin mit verd. Salzsäure (JOHANNY, ZEISEL, *M.* **9**, 870). — Nadeln (J., Z.).

10-[Methyl-acetyl-amino]-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-methoxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-Methyl-colchicin $C_{23}H_{27}O_6N = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH\cdot O\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.

WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638; *A.* 439, 69. — *B.* Entsteht neben Colchicin beim Erhitzen von Colchicein mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° (JOHANNY, ZEISEL, *M.* 9, 870). — Gelbes amorphes Produkt. Leicht löslich in Wasser (J., Z.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure N-Methyl-colchicein (J., Z.).

Eine Verbindung, die die Zusammensetzung eines Methylcolchicins hat und aus Essigester in Nadeln vom Schmelzpunkt 267° krystallisiert, wurde von CLEWER, GREEN, TUTIN (*Soc.* 107, 844) aus den Knollen von Gloriosa superba isoliert.

10-Benzamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-Benzamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-Benzoyl-trimethylcolchicinsäure $C_{26}H_{25}O_6N = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 69. — *B.* Aus 10-Benzamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-benzoyloxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (W., *C.* 1911 I, 1639). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 253—254°; leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in heißem Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther und Wasser (W., *C.* 1911 I, 1639). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge je nach den Bedingungen N-Benzoyl-colchid (Formel I)

$CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O$ — Ring — CH_2 — $C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; $C{=}C$ — CO; H_2C —— O (?)

I.

$CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O$ — Ring — CH_2 — $C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$; $C{=}C$ — CO; OC —— O

II.

(Syst. No. 2644) oder N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid (Formel II) (Syst. No. 2644) (W., *C.* 1911 I, 1639; *A.* 439, 68). — Gibt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung (W., *C.* 1911 I, 1639).

10-[4-Brom-benzamino]-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-[4-Brom-benzamino]-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-[4-Brom-benzoyl]-trimethylcolchicinsäure $C_{26}H_{24}O_6NBr = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 69. — Blättchen. F: 253° (W., *C.* 1911 I, 1639).

10-[4-Nitro-benzamino]-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-[4-Nitro-benzamino]-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-[4-Nitro-benzoyl]-trimethylcolchicinsäure $C_{26}H_{24}O_8N_2 = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 69. — Prismen. F: 256° (W., *C.* 1911 I, 1639).

10-Benzamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-benzoyloxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, O.N-Dibenzoyl-trimethylcolchicinsäure $C_{33}H_{29}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 69. — *B.* Aus dem Hydrochlorid der Trimethylcolchicinsäure beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (WINDAUS, *C.* 1911 I, 1638). — Schwach gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 298° (Zers.). Sehr wenig löslich in Methanol und Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad N-Benzoyl-trimethylcolchicinsäure (W., *C.* 1911 I, 1639).

10-Benzolsulfamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren bezw. 10-Benzolsulfamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2(oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, N-Benzolsulfonyl-trimethylcolchicinsäure $C_{25}H_{25}O_7NS = (CH_3 \cdot O)_3(HO)C_{15}H_8(CHO) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ bezw. $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH \cdot OH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 69). — *B.* Aus dem Hydrochlorid der Trimethylcolchicinsäure beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid in verd. Kalilauge (W., *C.* 1911 I, 1639). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 255°; leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser (W., *C.* 1911 I, 1639). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge bei 0° N-Benzolsulfonyl-colchinsäureanhydrid (Syst. No. 2644) (W., *C.* 1911 I, 1641; *A.* 439, 68). Bei Einw. von Brom in heißem Eisessig entsteht ein Tribromderivat der 10-Benzolsulfamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) (Syst. No. 1914) (W., *Ber. Heidelberg. Akad.* 1919 A, Nr. 16, S. 7). — Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung (W., *C.* 1911 I, 1639).

10-Benzolsulfamino-5.6.7-trimethoxy-3 (oder 2)-oxo-10-methyl-2 (oder 3)-[benzolsulfonyloxy-methylen]-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, O.N-Dibenzolsulfonyl-trimethylcolchicinsäure $C_{31}H_{29}O_9NS_2$ = $(CH_3\cdot O)_3C_{15}H_8O(:CH\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Windaus, *A.* **439**, 69.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form aus dem Hydrochlorid der Trimethylcolchicinsäure beim Behandeln mit Benzolsulfochorid in Pyridin (W., *C.* **1911** I, 1639). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. — Löst sich in Alkalien unter Bildung von N-Benzolsulfonyl-trimethylcolchicinsäure.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Siehe bei der höherschmelzenden Form. — Grünlichgelbe Prismen und Blättchen. F: 141—142° (W., *C.* **1911** I, 1639). — Wird durch Alkalien ebenso verseift wie die höherschmelzende Form.

Monobromcolchicin $C_{22}H_{24}O_6NBr = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_7OBr(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Windaus, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Aus Colchicin beim Behandeln mit der berechneten Menge Brom in Wasser (Zeisel, v. Stockert, *M.* **34**, 1341). — Krystallisiert aus Methanol mit 1 CH_4O in hellgelben Blättchen und körnigen Krystallen. F: 151,5° (in offener Capillare); in geschlossener Capillare erweicht die Substanz bei 117—120° und verflüssigt sich bei 133—135° (Z., v. St.).

Dibromcolchicin $C_{22}H_{23}O_6NBr_2 = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_6OBr_2(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Windaus, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Aus Colchicin beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Wasser (Zeisel, v. Stockert, *M.* **34**, 1339). — Gelber Niederschlag. Schmilzt in offener Capillare zwischen 146° und 150° und wird dabei dunkel; schwärzt sich in geschlossener Capillare bei etwa 110° und ist bei 125° geschmolzen (Z., v. St.). — Verhalten beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natronlauge oder Kalilauge: Z., v. St., *M.* **34**, 1344.

Tribromtrimethylcolchicinsäure $C_{19}H_{18}O_5NBr_3 = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_6OBr_3(NH_2)\cdot CHO$ bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{15}H_5OBr_3(NH_2):CH\cdot OH$ (?). Zur Konstitution vgl. Windaus, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Aus Trimethylcolchicinsäure beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung (Zeisel, v. Stockert, *M.* **34**, 1346). — Wurde nicht rein erhalten. Grüngelblicher Niederschlag. Löslich in Methanol (Z., v. St.).

Tribromcolchicein $C_{21}H_{20}O_6NBr_3 = (CH_3\cdot O)_3(HO)C_{15}H_5Br_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CHO$ (?) bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{15}H_5OBr_3(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot OH$ (?). Zur Konstitution vgl. Windaus, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Aus Colchicein beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Essigsäure in der Kälte (Zeisel, v. Stockert, *M.* **34**, 1345). — Schwefelgelb. Enthält 1 Mol H_2O (Z., v. St.). — Verhalten beim Erhitzen mit Kalilauge: Z., v. St.

Tribromcolchicin $C_{22}H_{22}O_6NBr_3 = (CH_3\cdot O)_3C_{15}H_5OBr_3(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\cdot O\cdot CH_3$ (?). Zur Konstitution vgl. Windaus, *C.* **1911** I, 1638; *A.* **439**, 69. — *B.* Aus Colchicin beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Methanol (Zeisel, v. Stockert, *M.* **34**, 1342). — F: 131° (in offener Capillare), 118—122° (in geschlossener Capillare) (Z., v. St.). — Verhalten beim Erhitzen mit methylalkoholischen Alkalilaugen: Z., v. St., *M.* **34**, 1345.

2. Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_{17}H_{16}O_5$.

Methylcolchicin $C_{23}H_{27}O_6N$. Vgl. darüber S. 522 bei N-Methyl-colchicin.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.]

8-p-Toluidino-1.4-dioxy-5-phenoxy-anthrachinon $C_{27}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Chlor-1.4-dioxy-5-phenoxy-anthrachinon beim Erhitzen mit p-Toluidin, Kaliumacetat und Kupferacetat auf 150° (Frey, *B.* **45**, 1360). — Braune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 278°. Schwer löslich in Äther, sehr leicht in hochsiedenden Lösungsmitteln. Unlöslich in Ammoniak; löst sich in Kalilauge mit blaugrüner, in konz. Schwefelsäure mit schmutzig brauner Farbe.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH$ OH
CO
CO
$C_6H_5\cdot O$ OH

5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6$.

10-Acetamino-3 (oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-9-oxo-10-methyl-2 (oder 3)-methoxymethyl-1.2.3.4.9.10.11.12-oktahydro-phenanthren, Oktahydrooxycolchicin $C_{22}H_{31}O_7N$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus Oxycolchicin (S. 525) beim Behandeln mit

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2 \begin{cases} CO-C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH<\overset{CH-CH_2}{CH_2-CH\cdot OH}>CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3 \end{cases} \text{ oder}$$

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2 \begin{cases} CO-C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 \\ CH<\overset{CH-CH_2}{CH_2-CH\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3}>CH\cdot OH \end{cases}$$

Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr (WINDAUS, *A.* **439**, 75). — Nadeln (aus Essigester). F: 267—268°.

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. *Aminoderivat des 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4.8-Diamino-1.5-dioxy-2.6-diphenoxy-anthrachinon $C_{26}H_{18}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dibrom-4.8-diamino-1.5-dioxy-anthrachinon mit Natriumphenolat in Phenol (BAYER & Co., D.R.P. 263423; *C.* **1913** II, 1184; *Frdl.* **11**, 571). — Blättchen. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Nitrobenzol mit blauer Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 80—90° einen blauen Wollfarbstoff. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Zufügen von Borsäure blau.

(Formel: Anthrachinon-Gerüst mit NH_2, OH, $O\cdot C_6H_5$, $C_6H_5\cdot O$, OH, NH_2)

2. *Aminoderivate des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

8-Nitro-4-anilino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 8-Nitro-4-anilino-anthrachryson $C_{20}H_{12}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon beim Erwärmen mit Anilin in Sodalösung (HELLER, *B.* **46**, 2711). — Schwarzblaue, kupferglänzende Nadeln (aus Toluol). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. — Löst sich in Alkalien mit dunkelviolettroter Farbe; beim Kochen der Lösung wird Anilin abgespalten. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner, in rauchender Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Färbt Wolle dunkelblau, gebeizte Wolle und Baumwolle blau bis blauschwarz.

(Formel: Anthrachinon-Gerüst mit NO_2, OH, HO, OH, OH, $NH\cdot C_6H_5$)

4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrachryson $C_{14}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 297*). Kondensation mit Benzaldehyd: BAYER & Co., D. R. P. 252839; *C.* **1912** II, 1855; *Frdl.* **11**, 641.

(Formel: Anthrachinon-Gerüst mit NH_2, OH, HO, OH, OH, NH_2)

2. Aminoderivate des 3.5.6.7 (oder 2.5.6.7)-Tetraoxy-9-oxo-10-methyl-2 (oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthrens bezw. **5.6.7-Trioxy-3 (oder 2).9-dioxo-10-methyl-2 (oder 3)-oxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthrens** $C_{16}H_{12}O_6$ = $(HO)_4C_{15}H_7O \cdot CHO$ bezw. $(HO)_3C_{15}H_7O_2 : CH \cdot OH$.

10-Acetamino-5.6.7-trimethoxy-3 (oder 2)-9-dioxo-10-methyl-2 (oder 3)-methoxymethylen-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren, Oxycolchicin $C_{22}H_{23}O_7N$, s. untenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* **439**, 70. — *B.* Aus Colchicin beim Erwärmen mit

```
                  CO—C(CH3)·NH·CO·CH3                                CO—C(CH3)·NH·CO·CH3
                         C═CH                                               C═CH
CH3·O·<   >——C<              >C:CH·O·CH3   oder   CH3·O·<   >——C<              >CO
 CH3·O  O·CH3       CH—CO                           CH3·O  O·CH3       CH—C:CH·O·CH3
```

Chromschwefelsäure (ZEISEL, FRIEDRICH, *M.* **34**, 1182). — Schwach gelbliche Prismen (aus 25%igem Alkohol). F: 266—268°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform und heißem Alkohol (Z., FR.). — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Eisessig bei Gegenwart von Platinmohr Oktahydrooxycolchicin (S. 524) (W., *A.* **439**, 75). Zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure oder mit Kalilauge (Z., FR.). — Physiologische Wirkung: FÜHNER, *Ar. Pth.* **72**, 233. — Die Lösung in konz. Salpetersäure ist anfangs karminrot; die Färbung geht über Violett in Braun über (Z., FR.). Oxycolchicin gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne, allmählich in Braun übergehende Färbung (Z., FR.).

Monosemicarbazon $C_{23}H_{26}O_7N_4$ = $(CH_3 \cdot O)_3C_{15}H_6O(NH \cdot CO \cdot CH_3)(:CH \cdot O \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 220—223° (WINDAUS, *A.* **439**, 75 Anm. 1).

K. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Aminoderivate der Cyclopentan-carbonsäure $C_6H_{10}O_2 = C_5H_9\cdot CO_2H$.

1-Amino-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_6H_{11}O_2N = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2 \\ H_2C\cdot CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$. *B.* Man setzt Cyclopentanon in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid unter anfänglicher Kühlung um und verseift das erhaltene Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. 43, 1097; *H.* 73, 465; Z., STADNIKOW, *H.* 75, 350). — Sehr süß schmeckende, monokline Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 320° (im geschlossenen Röhrchen) (Z., ST.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (Z., ST.). Verwittert an der Luft (Z., ST.). — $Cu(C_6H_{10}O_2N)_2$. Violette Krystalle (Z., ST.).

Äthylester $C_8H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_5H_8\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man verestert die Säure (s. o.) durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung und destilliert das getrocknete Hydrochlorid nach Zusatz von Bleihydroxyd unter vermindertem Druck (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. 43, 1097; *H.* 73, 465). — Kp_{10}: 80°. D_4^{20}: 1,0292. n_D^{20}: 1,4531.

2. Aminoderivate der Cyclohexan-carbonsäure $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11}\cdot CO_2H$.

1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 1-Amino-hexahydrobenzoesäureäthylester $C_9H_{17}O_2N = H_2C<\!\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} NH_2 \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Man verestert 1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1) mit Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff und destilliert das Hydrochlorid des Äthylesters nach Zusatz von Bleihydroxyd unter vermindertem Druck (ZELINSKY, ANNENKOW, KULIKOW, Ж. 43, 1098; *H.* 73, 466). — Kp_{14}: 100°. D_4^{20}: 1,0182; n_D^{20}: 1,4614.

1-Amino-hexahydrobenzonitril, 1-Amino-1-cyan-cyclohexan $C_7H_{12}N_2 = H_2N\cdot C_6H_{10}\cdot CN$. *B.* Aus Cyclohexanon, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid (SNESSAREW, Ж. 46, 215; *J. pr.* [2] 89, 369). Zur Bildung vgl. ferner den Artikel „1-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1)" im *Hptw., Bd. XIV, S. 299.* — Basisch riechende Krystalle (aus Äther). F: 26—27°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Beim Aufbewahren der Substanz oder ihrer Lösung in Wasser entsteht Bis-[1-cyan-cyclohexyl-(1)]-amin. Bei Einw. von Silbernitrat auf die wäßr. Lösung entsteht Silbercyanid. — $C_7H_{12}N_2+HCl$. Krystallpulver. F: 187—189° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

S. 299, Zeile 9 v. o. streiche „(s. u.)".

1-Anilino-hexahydrobenzonitril, 1-Anilino-1-cyan-cyclohexan $C_{13}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CN$ *(S. 299). B.* Aus Cyclohexanon, Anilin und Kaliumcyanid in starker Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] 93, 124). — F: 76°. Löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol; löslich in heißer konz. Salzsäure.

Bis-[1-cyan-cyclohexyl-(1)]-amin $C_{14}H_{21}N_3 = HN[C_6H_{10}\cdot CN]_2$. *B.* Aus 1-Amino-1-cyan-cyclohexan beim Aufbewahren der unverdünnten Substanz oder ihrer wäßr. Lösung (SNESSAREW, Ж. 46, 216; *J. pr.* [2] 89, 370). — Krystalle (aus Äther). F: 136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — **Hydrochlorid.** Krystallpulver. Schmilzt unscharf bei 119—122° (Zers.). Löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Amino-hexahydrobenzoesäure, Hexahydroanthranilsäure $C_7H_{13}O_2N = H_2C<\substack{CH_2\cdot CH(NH_2)\\CH_2——CH_2}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 299)*. *B.* Beim Hydrieren von Anthranilsäure oder ihrem Hydrochlorid in Wasser mit Wasserstoff und Platinschwarz (HOUBEN, PFAU, *B.* **49**, 2298). — Physiologische Wirkung: FRIEDMANN, *Bio. Z.* **35**, 55.

4-Amino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Amino-hexahydrobenzoesäure $C_7H_{13}O_2N = H_2N\cdot HC<\substack{CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CO_2H$ *(S. 301)*. *B.* Durch Hydrierung von 4-Amino-benzoesäure in wäßr. Suspension mit Wasserstoff und Platinschwarz (HOUBEN, PFAU, *B.* **49**, 2296). — Bitter schmeckende Krystalle mit 0,5 H_2O (aus wäßr. Lösung mit Alkohol und Äther gefällt). Sublimiert oberhalb 330°. Leicht löslich in Eisessig und Wasser, schwer in Alkohol und Methanol, sehr wenig in Äther und Petroläther. — Bei raschem Erhitzen entsteht das Lactam der 4-Amino-hexahydrobenzoesäure(?) (Syst. No. 3180).

4-Phenylureido-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid(?) $C_{20}H_{23}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_{10}\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$(?). *B.* Entsteht in geringer Menge aus trans-Hexahydroterephthalsäurediazid und Anilin in absol. Äther bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **91**, 31). — Amorphes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Toluol.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$.

1. *Aminoderivate der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)* $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$.

3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_9H_{17}O_2N = \substack{H_2N\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\\H_2C——CH_2}>C(CH_3)\cdot CO_2H$.

a) *Aminolauronsäure aus rechtsdrehender α-Campheramidsäure, Aminocamphonansäure* $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$ *(S. 303)*. *B.* Beim Erwärmen von rechtsdrehender α-Campheramidsäure mit 1 Mol alkal. Natriumhypochlorit-Lösung auf dem Wasserbad (WEIR, *Soc.* **99**, 1273). — Sublimiert bei raschem Erhitzen, ohne zu schmelzen, oberhalb 300° (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 195). Zu dem im *Hptw.* angegebenen Schmelzpunkt 260° von VAN DORP, HOOGEWERFF (*Am.* **16**, 506 Anm. 2) vgl. N., P. $[\alpha]_D^{25}$: —29,2° (in Wasser; c = 10) (N., P.). Die Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser ist fast die gleiche (N., P.). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{18}$: +26,1° (in Wasser; c = 1,4), +26,6° (in Alkohol; c = 1,3) (W.).

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 306)*. Einw. von Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung: NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2714. — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20}$: +26,2° (in Alkohol; c = 11).

N-Benzoyl-aminolauronsäure $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus Aminolauronsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (WEIR, *Soc.* **99**, 1275). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 204°. $[\alpha]_D^{20}$: —18,4° (in Alkohol; c = 1,1). — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid „N-Anhydrobenzoylaminolauronsäure" $C_8H_{14}<\substack{CO\\N\cdot CO\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3180).

N-Benzoyl-aminolauronsäuremethylester $C_{17}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Benzoyl-aminolauronsäure mit Methyljodid und Silberoxyd in Aceton (WEIR, *Soc.* **99**, 1276). — Krystalle (aus Ligroin). F: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol. $[\alpha]_D^{18}$: —28,9° (in Alkohol; c = 1,5).

N-Carboxymethyl-aminolauronsäure $C_{11}H_{19}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Aminolauronsäure mit Chloressigsäure in Natronlauge (WEIR, *Soc.* **99**, 1273). — Krystalle mit 2 H_2O (aus verd. Methanol). F: ca. 183° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in organischen Flüssigkeiten. $[\alpha]_D^{17}$: +45,7° (in Wasser; c = 1,4). — Beim Schmelzen entsteht „N-Anhydrocarboxymethylaminolauronsäure" $C_8H_{14}<\substack{CO\\N\cdot CH_2\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 3180).

b) *Isoaminocamphonansäure* $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_6(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Methylester der Isoaminocamphonansäure durch 37-stdg. Erhitzen mit 10%iger Natronlauge und wenig Methanol (NOYES, LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 80). — Krystalle (aus Wasser). F: 320° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit Camphonololacton (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 2460) und andere Produkte.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad|\qquad C(CH_3)_2 \qquad| \\ H_2C—CH——O \end{array}$$

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus [l-Isocamphersäure]-β-methylester-α-amid und Natriumhypobromit-Lösung auf dem Wasserbad (NOYES, LITTLETON, *Am. Soc.* **35**, 79; vgl. N., SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2699). — Farbloses, fischartig riechendes Öl. Kp_{10-22}: 135—138° (N., SK.); Kp: 239° (korr.) (N., L.). $[\alpha]_D^{21}$: —49° (unverdünnte Substanz); $[\alpha]_D^{21}$: —41,2° (in Alkohol; c = 10,5) (N., SK.). — Geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck teilweise in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 230° (Zers.) über (N., L.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung erhält man den Methyläther der cis-Camphonolsäure und die Methylester der cis-Camphonolsäure, der rechtsdrehenden Laurolensäure, einer x.x.x-Trimethyl-cyclopenten-(x)-carbonsäure-(x) (Ergw. Bd. IX, S. 33), der 1.2.3-Trimethyl-cyclopentanol-(2)-carbonsäure-(1) und einer x.x.x-Trimethyl-cyclopentanol-(x)-carbonsäure-(x) (Ergw. Bd. X, S. 11) (N., SK., *Am. Soc.* **39**, 2692, 2700). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 179—180° (korr.) (N., SK.). $[\alpha]_D^{25}$: —42,2° (in Alkohol; c = 8,8). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl + H_2O$. Platten. Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 115° erwärmtes Bad unter Abgabe des Krystallwassers (N., L.). $[\alpha]_D$: —32,03° (in Wasser; c = 10), —42,03° (in Alkohol; c = 10).

2. ***Aminoderivate der 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2)*** $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_3C_5H_6\cdot CO_2H$.

5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2) $C_9H_{17}O_2N$ = H_2C—$CH(CO_2H)$ / $H_2C\cdot C(CH_3)(NH_2)$ $>C(CH_3)_2$.

a) ***Aminodihydro-α-campholytsäure aus rechtsdrehender β-Campheramidsäure*** $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$ *(S. 307)*. *B.* {Man fügt die Lösung ... (NOYES, *Am.* **16**, 503}; vgl. a. N., POTTER, *Am. Soc.* **37**, 200). — $[\alpha]_D^{25}$: +54,7° (in Wasser; c = 5) (N., P.). — {Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd das entsprechende Lactam (Syst. No. 3180) (N., *Am.* **16**, 504)}; die gleiche Verbindung entsteht auch bei der trocknen Destillation oder beim Erwärmen mit Acetanhydrid; in letzterem Falle erhält man außerdem geringe Mengen N-Acetyl-aminodihydro-α-campholytsäure (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1072; **37**, 201). {Mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit-Lösung entstehen ... (TIEMANN, KERSCHBAUM, *B.* **33**, 2937)} und sehr geringe Mengen Isolaurolen (N., P., *Am. Soc.* **34**, 1073). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. $[\alpha]_D^{25}$: +41,3° (in Wasser; c = 10) (N., P., *Am. Soc.* **37**, 201).

Methylester $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Aminodihydro-α-campholytsäure beim Verestern mit Methanol (NOYES, SKINNER, *Am. Soc.* **39**, 2714). — Hydrochlorid. F: 186,5°. $[\alpha]_D^{23,5}$: +48,8° (in Alkohol; c = 4,7). Einw. von Natriumnitrit in schwach salzsaurer Lösung: N., SK.

N-Acetyl-aminodihydro-α-campholytsäure $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erwärmen von Aminodihydro-α-campholytsäure mit Acetanhydrid (NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **34**, 1072). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Salzsäure). F: 218°.

b) ***Isoaminodihydro-α-campholytsäure*** $C_9H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von [l-Isocamphersäure]-β-amid mit Natriumhypobromit-Lösung (NOYES, KNIGHT, *Am. Soc.* **32**, 1672; N., NICKELL, *Am. Soc.* **36**, 124). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 235—236°; $[\alpha]_D^{21}$: —32,9° (in Wasser; c = 10) (N., N.). — Beim Erhitzen der freien Säure auf 250—300° (N., KN.) oder des salzsauren Salzes mit Acetanhydrid und Natriumacetat (N., N.) entsteht das Lactam der rechtsdrehenden Aminodihydro-α-campholytsäure. Das salzsaure Salz gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in Wasser bei 10° rechtsdrehende α-Campholytsäure, l-trans-Oxydihydro-α-campholytsäure und geringe Mengen l-Campholytolacton und Isolaurolen(?) (N., N.; N., KN.). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 296—298° (Zers.); $[\alpha]_D^{21}$: —45,8° (in Wasser; c = 10) (N., N.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., KN.). — $Pb(C_9H_{16}O_2N)_2$. Fast unlöslich in Wasser (N., KN.).

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***Aminoderivat der 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5\cdot CO_2H$.

3¹-Amino-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), „α-Aminocampholsäure" $C_{10}H_{19}O_2N$ = $H_2N\cdot CH_2\cdot HC\cdot C(CH_3)_2$ / H_2C—CH_2 $>C(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 308)*. *B.* {Beim Behandeln von α-Camphernitrilsäure ... RUPE, SPLITTGERBER, *B.* **40**, 4313}; vgl. a. NOYES, POTTER, *Am. Soc.* **37**, 198). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 300°

und 320°. Die Löslichkeit in kaltem und heißem Wasser ist fast die gleiche. $[\alpha]_D^{22}$: +67,0° (in Wasser; c = 2). — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 248—250°. $[\alpha]_D^{24}$: +44,7° (in Wasser; c = 5).

2. ***Aminoderivat der 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_4C_5H_5 \cdot CO_2H$.

1[1]-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), „β-Aminocampholsäure" $C_{10}H_{19}O_2N = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_2}{H_2C \text{——} CH_2} \!\!> C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ *(S. 308)*. *B.* {Bei der Reduktion von β-Camphernitrilsäure ... (RUPE, SPLITTGERBER, *B.* 40, 4316}; vgl. a. NOYES, POTTER, *Am. Soc.* 37, 202). — Krystalle (aus Wasser). $[\alpha]_D^{25}$: +16,4° (in Wasser; c = 2,5) (N., P.). — Einw. von salpetriger Säure: R., SPL., *B.* 40, 4318; vgl. BREDT, *J. pr.* [2] 96, 72. — $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 218—220° (N., P.). $[\alpha]_D^{25}$: +41,3° (in Wasser; c = 5).

5. Aminoderivate der ε-Cyclohexyl-n-capronsäure $C_{12}H_{22}O_2 = C_6H_{11} \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$.

ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure $C_{12}H_{23}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam der ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure (Syst. No. 3180) durch Erhitzen mit 25%iger Salzsäure im Einschlußrohr auf 130—140° (WALLACH, OST, *A.* 389, 170). — Krystalle. F: 203° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung δ-Hexahydrobenzoyl-n-valeriansäure. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure und nachfolgenden Kochen mit verd. Schwefelsäure δ-Hexahydrobenzal-n-valeriansäure.

ε-Benzamino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure $C_{19}H_{27}O_3N = C_6H_{11} \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ε-Amino-ε-cyclohexyl-n-capronsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (WALLACH, OST, *A.* 389, 171). — Krystalle (aus Methanol). F: 228°.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$.

Monoaminoderivate der Benzoesäure.

2-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

2-Amino-benzoesäure, o-Amino-benzoesäure, Anthranilsäure $C_7H_7O_2N$ *(S. 310)*. Stellungsbezeichnung in den von „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

(Formel: Benzolring mit den Stellungen 1–6; in 1 ·CO_2H, in 2 ·NH_2)

B. und *Darst.* Bei gleichzeitiger Einw. von Sauerstoff und Licht auf 2-Methyl-indol in wäßr. Suspension, neben N-Acetyl-anthranilsäure (BAUDISCH, HOSCHEK, *B.* 49, 2582). Durch Reduktion von Benzisoxazolon mit Zinkstaub oder Zinn in Eisessig oder mit Ferrosulfat und Ammoniak (HELLER, *B.* 43, 1911). — Reindarstellung durch Erhitzen von anthranilsaurem Kupfer im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck auf 210°: ERDMANN, D. R. P. 217846; *C.* 1910 I, 701; *Frdl.* 10, 92.

Physikalische Eigenschaften. F: 144,6° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* 31, 40). Anthranilsäure tritt in 3 krystallinen Modifikationen auf; die im *Hptw.* beschriebene Form hat die Dichte 1,412 und geht beim Aufbewahren in eine Form von der Dichte D^{20}: 1,367 über; die dritte Form entsteht beim Aufbewahren der zweiten Form (STEINMETZ, *Z. Kr.* 53, 468; 54, 492). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung ist ca. 0,04 n; Löslichkeit in Salzsäure verschiedener Konzentration: BEVERIDGE, *Pr. Roy. Soc. Edinburgh* 29, 656; *C.* 1910 I, 735. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: B. Zustandsdiagramm der Gemische mit Wasser und Mischbarkeit der unterkühlten Säure mit Wasser: F., R. Fluorescenz in Alkohol, alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53. {Die alkoh. Lösung zeigt ..... Phosphorescenz ..... *C.* 1909 II, 959, 1618}; DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* 152, 84). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* 44, 195; in Salzsäure verschiedener Konzentration: B.; in Alkohol zwischen 15° und 35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* 38, 126. Elektrolytische Dissoziationskonstante k in Wasser bei 25°: $6,71 \times 10^{-6}$ (WH., J., *Am.* 44, 197). Über basische Eigenschaften von Anthranilsäure vgl. B. Zur elektrolytischen Dissoziationskonstante in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* 88, 284. — Anthranilsäure lagert bei —75° ca. 3 Mol Chlorwasserstoff an (v. KORCZYŃSKI, *B.* 43, 1823). — Anthranilsäure erniedrigt

die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigsäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart von Salpetersäure (B.) oder Pikrinsäure (SNETHLAGE, *Ph. Ch.* **85**, 224); Einfluß von Anthranilsäurenitrat auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat: B.

Chemisches Verhalten. Anthranilsäure gibt bei der Oxydation mit Peressigsäure in warmem Alkohol 2-Nitroso-benzoesäure (D'ANS, KNEIP, *B.* **48**, 1145). Anthranilsäure und ihr salzsaures Salz geben bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in Wasser Hexahydroanthranilsäure; in Eisessig verläuft die Reduktion unvollständig (HOUBEN, PFAU, *B.* **49**, 2298). Bei Einw. von Brom auf Anthranilsäure in Eisessig unterhalb 16° erhält man ca. 2 Tle. 5-Brom-anthranilsäure und 1 Tl. 3.5-Dibrom-anthranilsäure; in siedendem Eisessig ist das Mengenverhältnis umgekehrt (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* **32**, 771; vgl. a. WH., *Am. Soc.* **31**, 568; FUCHS, *M.* **36**, 140). Anthranilsäure liefert bei Einw. von 2 Mol Jodmonochlorid in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dijod-anthranilsäure (WH., JOHNS, *Am.* **43**, 406). Gibt beim Behandeln mit Kaliumhypojodit-Lösung 5-Jod-anthranilsäure (WH., J., *Am.* **43**, 403). Liefert bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure Anilin (SUIDA, *M.* **32**, 207). Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol oder in Schwefelsäuremonohydrat auf 90—150° 6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 296941, 307284; *C.* **1917** I, 717; **1918** II, 574; *Frdl.* **13**, 277). Gibt beim Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf 180° Sulfanilsäure (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 386). Wärmetönung beim Diazotieren von Anthranilsäure: ŚWIĘTOSLAWSKI, *B.* **43**, 1488. Diazotierte Anthranilsäure liefert beim Behandeln mit Kaliumhydroselenid-Lösung (LESSER, WEISS, *B.* **45**, 1835) oder Kaliumpolyselenid-Lösung (L., W., *B.* **46**, 2641; L., SCHOELLER, *B.* **47**, 2294; SCHOELLER, *B.* **52**, 1518) Diphenyldiselenid-dicarbonsäure-(2.2′) und geringere Mengen Diphenylselenid-dicarbonsäure-(2.2′). Bei Einw. von Selenophenol auf diazotierte Anthranilsäure entsteht Diphenylselenid-carbonsäure-(2) (L., W., *B.* **47**, 2522). Anthranilsäure gibt mit gelbem Quecksilberoxyd, in Wasser suspendiert, beim Einleiten von Dampf das Anhydrid der 5-Hydroxymercuri-2-amino-benzoesäure (Syst. No. 2355) (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1938). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Formaldehyd in verd. Methanol auf 60—70° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit 1 Mol Kaliumcyanid die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4278) (BASF, D. R. P. 216749; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 341). Anthranilsäurehydrochlorid gibt mit 2 Mol Rongalit in Wasser eine additionelle Verbindung von 2-Carboxy-anilino-methansulfinsäure mit Anthranilsäure(?) (S. 534) (BINZ, MARX, *B.* **43**, 2347).

$$CH_2\cdot CN \quad C_6H_4<\begin{matrix}N-CH_2\\CO\cdot O\end{matrix}$$

Anthranilsäure gibt beim Erhitzen mit Desoxybenzoin auf 130—150° 4-Oxy-2.3-diphenyl-chinolin (SINGH, MAZUMDAR, *Soc.* **115**, 823). Gibt mit Benzolsulfochlorid in Pyridin unter Kühlung die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4383) und Dibenzolsulfonyldianthranilid (Formel II) (Syst. No. 3595) (HELLER, *B.* **49**, 547; H., LAUTH, *B.* **52**, 2296; SCHROETER,

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CO-O\\N=C\end{matrix}$ (mit $\cdot C_6H_4 \cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$)

II. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO$ / $OC\cdot C_6H_4\cdot N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

B. **53**, 230). Reaktion mit Allylsenföl: ROSSI *G.* **44** II, 266; vgl. dazu R., *G.* **57**, 626. Anthranilsäure liefert mit Benzoesäure-phenylimid-chlorid in Äther mit oder ohne Zusatz von Pyridin Benzoylanthranil (Syst. No. 4283); schüttelt man eine wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium mit einer äther. Lösung von Benzoesäure-phenylimid-chlorid, so erhält man 2.3-Diphenyl-chinazolon-(4) (MUMM, HESSE, *B.* **43**, 2509); unter letzteren Bedingungen erhält man bei Verwendung der 3 isomeren Benzoesäure-[nitro-phenylimid]-chloride Benzoylanthranil (M., H., VOLQUARTZ, *B.* **48**, 390). Gibt beim Erwärmen mit Isatinchlorid $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}>CCl$ in Benzol oder Xylol 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) (Syst. No. 3598) (BASF, D. R. P. 287373; *C.* **1915** II, 933; *Frdl.* **12**, 261; FRIEDLÄNDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1846). Anthranilsäure liefert mit 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin oder 2.4.6-Trioxy-pyridin beim Erhitzen auf 135—160° oder beim Kochen in Wasser oder Eisessig die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3636) (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 205).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-C=N\\ \quad N\cdot CO\end{matrix}>C_6H_4$$

(Formel: tricyclisches System mit OH, OH, N, N, OH)

Physiologische Wirkung von anthranilsaurem Quecksilber: BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* **65**, 469.

Salze und additionelle Verbindungen der Anthranilsäure. $NH_4C_7H_6O_2N$. Etwas hygroskopische Nadeln (MCMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* **37**, 2187). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig und Wasser, löslich in Aceton, schwer löslich in Äther. Zersetzt sich langsam an feuchter Luft. — Kaliumsalz. Lösungsvermögen der wäßr. Lösung für verschiedene organische Verbindungen: NEUBERG, *Bio. Z.* **76**, 132. — $AgC_7H_6O_2N$. Absorbiert bei +10° 1 Mol, bei —18° 2 Mol Ammoniak (BRUNI, LEVI, *G.* **46** II, 239). — $C_7H_7O_2N + HCl$.

Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: BEVERIDGE, *C.* **1910** I, 735. Potential der Wasserstoffelektrode in einer wäßr. Lösung des Hydrochlorids: B. — $C_7H_7O_2N + HNO_3$. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: B. — $C_7H_7O_2N + HCl + SnCl_2$. Nadeln. Sintert bei 85°, schmilzt bei 125° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 73). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Wasser unter Zersetzung. — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln (DR.). Löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Wasser unter Zersetzung. — Verbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_7O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 192—193° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 786), 186—187° (OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] **84**, 500). Sehr wenig löslich in Alkohol (O.). — $KC_7H_6O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Tiefrote Nadeln. F: 114° (korr.) (S., B.). — Verbindung mit Benzochinon-(1.4) $2C_7H_7O_2N + C_6H_4O_2$. Rote monokline Prismen. F: 210° (im geschlossenen Röhrchen) (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 475). — Verbindung mit Toluchinon $2C_7H_7O_2N + C_7H_6O_2$. Rote rhombische Krystalle. F: 129° (S., *J. pr.* [2] **90**, 476). — Verbindung mit p-Xylochinon $2C_7H_7O_2N + C_8H_8O_2$. Rubinrote monokline Krystalle. F: 107—108° (S., *J. pr.* [2] **90**, 477). — — Verbindung mit 2-Amino-phenol $C_7H_7O_2N + C_6H_7ON$. Orangerote Prismen. Zersetzt sich unterhalb 100°, ohne zu schmelzen (SUIDA, *J. pr.* [2] **83**, 234).

Funktionelle Derivate der Anthranilsäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

2-Amino-benzoesäuremethylester, Anthranilsäuremethylester $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 317)*. *V.* Im äther. Öl der Blüten von Robinia Pseudacacia (ELZE, *Ch. Z.* **34**, 814) und von Goldlack (Cheiranthus Cheiri) (KUMMERT, *Ch. Z.* **35**, 667). — Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Anthranilsäuremethylester in Eisessig + konz. Salzsäure erhält man 5-Chlor-anthranilsäuremethylester und 3.5-Dichlor-anthranilsäuremethylester im Verhältnis 2 : 1 (FREUNDLER, *C. r.* **150**, 1179; *Bl.* [4] **9**, 605); bei der Bromierung unter den gleichen Bedingungen erhält man vorwiegend 3.5-Dibrom-anthranilsäuremethylester, bei der Einw. von Brom auf die aus Anthranilsäuremethylester und Chloral erhaltene ölige Verbindung in Eisessig vorwiegend 5-Brom-anthranilsäuremethylester (FR.). Anthranilsäuremethylester liefert bei der Einw. von Quecksilberacetat je nach den Bedingungen 5-Acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (Syst. No. 2355), 3.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (Syst. No. 2355) und N.5-Bis-acetoxymercuri-anthranilsäuremethylester (Syst. No. 2355) (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1932). — Zum Nachweis und zur Bestimmung von Anthranilsäuremethylester in äther. Ölen vgl. ROURE-BERTRAND fils, *C.* **1910** II, 735; LALOUE, *Bl.* [4] **7**, 1105. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_9O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 785). — Pikrat $C_8H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 106° (korr.) (MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 824 Anm. 3). Löslich in 330 Tln. Wasser von 21°.

2-Amino-benzoesäureäthylester, Anthranilsäureäthylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 319)*. *B.* Durch Erwärmen von anthranilsaurem Silber mit Äthyljodid in Toluol, neben N-Äthyl-anthranilsäure (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 247). — Kp_{15}: 145—147° (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] **81**, 542). D_4^{25}: 1,088 (THOLE, *Soc.* **103**, 320). Viscosität bei 55°: 0,03215 g/cm sec (TH.). Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat bei 25°: TH. — Gibt beim Erhitzen mit Oxalsäure-iminomethyläther-nitril und Kupferchlorür auf 80° 2-Methoxy-chinazolon-(4) (MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 823). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. F: 170° (K., N., W.), 115—120° (C., M.). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitrobenzol $C_9H_{11}O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Nadeln. F: 71—71,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* **97**, 785). — Pikrat $C_9H_{11}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. F: 116° (korr.) (MCKEE, *J. pr.* [2] **84**, 824 Anm. 3).

2-Amino-benzoesäure-[4-nitro-benzylester], Anthranilsäure-[4-nitro-benzylester] $C_{14}H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Die von REID (*Am. Soc.* **39**, 132) so formulierte Verbindung ist wohl als 2-[4-Nitro-benzylamino]-benzoesäure aufzufassen.

2-Amino-benzamid, Anthranilsäureamid $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 320)*. *B.* Aus 2-Nitro-benzamid durch Reduktion mit Ferrosulfat und siedendem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1437). — F: 109—111,5°.

[2-Amino-benzoyl]-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [2-Nitro-benzoyl]-harnstoff durch Reduktion mit Ferrosulfat und siedendem wäßrigem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1438) oder mit Zinkstaub in siedendem verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Natriumchlorid (DIELS, WAGNER, *B.* **45**, 881). — Gelbliche Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Methanol. Die Lösung in Alkohol fluoresciert blauviolett (D., W.). — Spaltet beim Erhitzen für sich auf 200° oder mit Säuren Ammoniak ab und geht dabei in 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3591) über (D., W.; vgl. J., H.).

2-Amino-benzonitril, Anthranilsäurenitril $C_7H_6N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 322)*. Bei der Diazotierung mit Natriumnitrit und viel Salzsäure entsteht 2.2'-Dicyan-diazoaminobenzol (Syst. No. 2236) in sehr geringer Menge (FORSTER, JUDD, *Soc.* 97, 262; vgl. PINNOW, SÄMANN, *B.* 29, 630); als Hauptprodukt erhält man 2-Cyan-benzoldiazoniumchlorid (F., J.).

2-Amino-benzhydrazid, Anthranilsäurehydrazid, 2-Amino-benzoylhydrazin $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ *(S. 323)*. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester durch Kochen mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] 81, 543). — F: 121°. — Geht bei 1—2jähriger Einw. von verdünnter wäßriger Natronlauge zum Teil in [2-Amino-benzal]-[2-amino-benzoyl]-hydrazin über; die Ausbeute ist besser bei Gegenwart von Glucose; bei Einw. von konzentrierterer Natronlauge entsteht außerdem vermutlich 2.2'-Diamino-benzaldazin.

[2-Amino-benzal]-[2-amino-benzoyl]-hydrazin, 2-Amino-benzaldehyd-[2-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{14}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäurehydrazid und 2-Amino-benzaldehyd in wäßr. Lösung (CURTIUS, MELSBACH, *J. pr.* [2] 81, 543). Aus Anthranilsäurehydrazid bei 1—2jähriger Einw. von Natronlauge, in besserer Ausbeute bei Gegenwart von Glucose (C., M.). — Hellbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther.

2. Derivate der Anthranilsäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit Oxy-Verbindungen und Oxo-Verbindungen.

2-Methylamino-benzoesäure, N-Methyl-anthranilsäure $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 323)*. *V.* Im Öl der Knollen von Kaempferia Ethelae, vermutlich als Methylester (GOULDING, ROBERTS, *Soc.* 107, 316). — *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-$\beta.\gamma$-benzisoxazolon mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* 43, 1912). — F: 179°. Ultraviolettes Absorptionsspektrum und Fluorescenzspektrum von N-Methyl-anthranilsäure in Alkohol, Fluorescenzspektrum in alkoh. Salzsäure und Natriumäthylat-Lösung: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53. — Das Kaliumsalz liefert beim Schütteln mit 1 Mol Essigsäureanhydrid in Wasser unter Eiskühlung N-Methyl-N-acetyl-anthranilsäure (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3539); beim Erwärmen von 1 Tl. N-Methyl-anthranilsäure mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid auf 70—80° erhält man 1-Methyl-4-oxy-carbostyril (Höchster Farbw., D. R. P. 287803; *C.* 1915 II, 1033; *Frdl.* 12, 153).

2-Methylamino-benzoesäuremethylester, N-Methyl-anthranilsäuremethylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 324)*. Ultraviolettes Absorptionsspektrum und Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53.

Benzoyl-[2-methylamino-benzoyl]-anilin, N-Phenyl-N-[2-methylamino-benzoyl]-benzamid $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der N-Methyl-anthranilsäure mit Benzoesäure-phenylimidchlorid in Äther oder Ligroin (MUMM, HESSE, VOLQUARTZ, *B.* 48, 390). — Prismen (aus Essigester). F: 188°. — Lagert sich bei mehrstündigem Kochen mit verd. Salzsäure in eine isomere Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 142° um.

2-Dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 325)*. *B.* Aus Trimethyl-o-benzbetain (S. 533) durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (VORLÄNDER, JANECKE, *B.* 52, 314). — F: 72° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* 97, 1746). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Natriumäthylat-Lösung und Fluorescenzspektrum in Alkohol und alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53. — $NaC_9H_{10}O_2N$. Nadeln (aus Alkohol) (V., J.). — $C_9H_{11}O_2N+HI$. F: ca. 180° (Zers.) (V., J.). — Perjodid. Braune Prismen (aus Alkohol). F: ca. 163° (Zers.) (V., J.). — Chloroplatinat. F: ca. 198° (Zers.) (V., J.).

2-Dimethylamino-benzoesäuremethylester, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 325)*. Krystalle. F: 18,5° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 347). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol und Fluorescenzspektrum in alkoh. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung in geringer Menge 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 392) (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3538; H., *B.* 46, 3994).

2-Dimethylamino-benzoesäure-l-menthylester, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-l-menthylester $C_{19}H_{29}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Man führt N.N-Dimethyl-anthranilsäure durch Erhitzen mit Thionylchlorid in das Chlorid über, erhitzt dieses mit l-Menthol auf 100—120° und destilliert das Reaktionsprodukt im Hochvakuum (COHEN,

DUDLEY, *Soc.* 97, 1747; RULE, MAC GILLIVRAY, *Soc.* 1929, 407). Man erhitzt N.N-Dimethyl-anthranilsäure mit l-Menthol und wenig Natrium auf 150—160° (R., MACG.). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36—37°; $Kp_{0,2}$: 170° (R., MACG.). α_D^{16}: —35,67° (unterkühlt; l = 5 cm); Rotationsdispersion in Alkohol, Benzol, wäßriger und alkoholischer Salzsäure: R., MACG.

2-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid, N.N-Dimethyl-anthranilsäurehydrazid $C_9H_{13}ON_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-anthranilsäuremethylester beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 348). — Krystalle (aus Ligroin). F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $C_9H_{13}ON_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 165—166°.

2-Dimethylamino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-isopropylidenhydrazid $C_{12}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid durch Erwärmen mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 349). — Nadeln. F: 150°.

2-Dimethylamino-benzoesäure-benzalhydrazid, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-benzalhydrazid $C_{16}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Dimethyl-amino-benzoesäurehydrazid durch Erwärmen mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 348). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°.

2-Dimethylamino-benzoesäure-salicylalhydrazid, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-salicylalhydrazid $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 2-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid durch Erwärmen mit Salicylaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 348). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 103°.

2-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-o-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3N$ = $(CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 326)*. *B.* Trimethyl-o-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N$ (s. u.) entsteht bei der Oxydation des methylschwefelsauren Salzes, des Nitrats oder Sulfats des Trimethyl-o-tolyl-ammoniumhydroxyds mit Permanganat (VORLÄNDER, JANECKE, *B.* 52, 311). — Chlorid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). F: 170—176° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{14}O_2N \cdot I + H_2O$. F: 138° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 413; V., J.).

Anhydrid, 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-o-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2N$ = $(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ *(S. 326)*. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Ultraviolettes Absorptionsspektrum und Fluorescenzspektrum in Alkohol: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* 74, 53. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung N.N-Dimethyl-anthranilsäure (VORLÄNDER, JANECKE, *B.* 52, 314).

2-Äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 326)*. *B.* Durch Erwärmen von anthranilsaurem Silber mit Äthyljodid in Toluol, neben Anthranilsäureäthylester (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* 2, 247). {In geringer Menge .... bei der Einw. von Kohlendioxyd .... auf das Reaktionsprodukt aus Äthyljodid, Magnesium und Äthylanilin .... (HOUBEN, FREUND, *B.* 42, 4822, 4825}; 46, 3836). — F: 153—154° (K., N., W.). — Verwendung zur Darstellung eines Schwefelfarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 295104; *C.* 1916 II, 1097; *Frdl.* 13, 568.

2-Anilino-benzoesäure, N-Phenyl-anthranilsäure, Diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_2N$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 327)*. *B.* Aus 2-Jod-benzoesäure und Phenylhydroxylamin bei Gegenwart von Kupferpulver in siedendem Benzol (WIELAND, ROSEEU, *B.* 48, 1120). — Gibt mit Essigsäureanhydrid bei 130° 1-Phenyl-4-oxy-carbostyril (Höchster Farbw., D. R. P. 287803; *C.* 1915 II, 1034; *Frdl.* 12, 153). — Gibt in konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure eine violette Färbung (GRAEBE, LAGODZINSKI, *B.* 25, 1734; *A.* 276, 44).

2-Pikrylamino-benzoesäure, N-Pikryl-anthranilsäure, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenyl-amin-carbonsäure-(2) $C_{13}H_8O_8N_4$ = $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 329)*. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 270° (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 304). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 0,043 g, 100 cm³ alkoh. Lösung bei 50° 0,482 g. Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert. — $NH_4C_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Rote Nadeln (aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. — $NaC_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Rote Nadeln (aus wenig Wasser enthaltendem Alkohol). Zersetzt sich allmählich bei 140°. Löslich in Aceton, mäßig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — $KC_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Rote Tafeln. Löslich in Methanol und Aceton, mäßig löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — $AgC_{13}H_7O_8N_4$. Dunkelrot. Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $2C_{13}H_8O_8N_4 + CH_3 \cdot NH_2$. Gelbrote Nadeln. F: 234—235° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser, schwer in Methanol und Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther. — $2C_{13}H_8O_8N_4 + C_2H_5 \cdot NH_2$.

Dunkelrote Prismen. F: 242° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{13}H_8O_8N_4 + C_6H_5 \cdot NH_2$. Rotgelbe Prismen. F: 264—265° (Zers.). Leicht löslich in Anilin, löslich in Wasser, schwer löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther.

N-Methyl-N-[2.4-dinitro-phenyl]-anthranilsäure, 2'.4'-Dinitro-N-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure durch Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in siedender Kaliumcarbonat-Lösung (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3538). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton in der Wärme, schwer in Ligroin.

2-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[2-Nitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 331)*. *B.* Zur Bildung vgl. BAMBERGER, *B.* 44, 1977. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol 2-[2-Carboxy-phenyl]-indazol $C_6H_4\langle{}^{CH}_{N}\rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3473).

2-[4-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[4-Nitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 331)*. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der Anthranilsäure mit p-Nitro-benzylbromid in Alkohol (REID, *Am. Soc.* 39, 132). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205—210° (Zers.). 1 g löst sich in 37 cm³ heißem und in 470 cm³ kaltem 78%igem Alkohol.

2-[2.6-Dinitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[2.6-Dinitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2.6-Dinitro-benzylbromid (REICH, *B.* 45, 807). — Gelbe Nadeln. F: 199°.

2-[2.4.6-Trinitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[2.4.6-Trinitro-benzyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2.4.6-Trinitro-benzylbromid in siedendem Benzol (REICH, WETTER, WIDMER, *B.* 45, 3059). — Gelbe Nadeln. F: 170°.

2-Carboxy-anilinomethansulfinsäure $C_8H_9O_4NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2H$[1]). — Verbindung mit Anthranilsäure $C_8H_9O_4NS + C_7H_7O_2N$(?). *B.* Aus Anthranilsäure und Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in verd. Salzsäure (BINZ, MARX, *B.* 43, 2347). Nadeln (aus Methanol). F: 143° (Zers.). Durch Oxydieren mit Wasserstoffperoxyd oder Natriumthiosulfat oder durch Diazotieren läßt sich die salzartig(?) gebundene Anthranilsäure abspalten.

[2-Carboxy-anilino-methyl]-[α-oxy-benzyl]-sulfon $C_{15}H_{15}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Schütteln von Rongalit (Ergw. Bd. I, S. 302) in methylalkoholischer Salzsäure mit Benzaldehyd und Zufügen von Anthranilsäure in Äther (BINZ, *B.* 50, 1285). — Krystalle. F: 168° (Zers.). — Oxydiert sich an der Luft unter Gelbfärbung. Reduziert angesäuerte Indigocarmin-Lösung. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcyanid in Wasser N-Cyanmethyl-anthranilsäure.

N.N'-Methylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Methylen-di-anthranilsäure $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 332)*. Gibt mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad Acetanthranil (Syst. No. 4279) (HELLER, *B.* 49, 540).

Bis-[2-carbomethoxy-anilinomethyl]-sulfon $C_{18}H_{20}O_6N_2S = [CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2]_2SO_2$. *B.* Aus Bis-oxymethyl-sulfon („Diformaldehydsulfoxylsäure", Ergw. Bd. I, S. 303) und Anthranilsäuremethylester in Methanol + Äther (BINZ, *B.* 50, 1283). — Nadeln. F: 169—171°. Unlöslich in Wasser. — Reduziert angesäuerte Indigocarmin-Lösung beim Erhitzen.

2-Benzalamino-benzoesäure, Benzalanthranilsäure $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 334)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 128° (WOLF, *M.* 31, 905), 126° (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* 34, 162). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Chloroform und Aceton in der Kälte, in Alkohol und Äther in der Wärme, weniger löslich in Benzol (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-phenyl-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282) (E., D.).

2-[2-Chlor-benzalamino]-benzoesäure, [2-Chlor-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2-Chlor-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* 36, 604). — Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[2-chlor-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] BAZLEN, *B.* 60, 1472.

2-[3-Chlor-benzalamino]-benzoesäure, [3-Chlor-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 3-Chlor-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 604). — Krystalle (aus Toluol). F: 174°. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[3-chlor-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282).

2-[4-Chlor-benzalamino]-benzoesäure, [4-Chlor-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Chlor-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 604). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-chlor-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282).

2-[2-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [2-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 334)*. Gelbe Nadeln (aus Benzol), die sich am Licht bräunlich oder rötlich färben (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 283; vgl. PAWLEWSKI, *B.* **44**, 1104; WOLF, *M.* **31**, 906). F: 172° (W.), 176° (korr.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1922); die nach dreiwöchigem Belichten mit Sonnenlicht erhaltene Modifikation schmilzt 1—2° tiefer (S., C.). Farbänderung bei tiefer Temperatur: S., C. — Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[2-nitro-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282) (E., C.).

2-[3-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [3-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 334)*. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 202° (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 163), 206° (WOLF, *M.* **31**, 907). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, weniger löslich in Benzol und Äther (W.). — Verfärbt sich beim Aufbewahren am Tageslicht (PAWLEWSKI, *B.* **44**, 1104). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[3-nitro-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282) (E., D.).

2-[4-Nitro-benzalamino]-benzoesäure, [4-Nitro-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 334)*. Farblos (PAWLEWSKI, *B.* **38**, 1685; **44**, 1104). Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol) (WOLF, *M.* **31**, 907; EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 163). F: 162° (W.), 164° (E., D.), 165—167° (P.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Chloroform, Aceton und Eisessig, weniger löslich in Äther und Benzol (W.). — Verfärbt sich beim Aufbewahren am Tageslicht (P.). Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-nitro-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282) (E., D.).

2-[2-Methyl-benzalamino]-benzoesäure, [2-Methyl-benzal]-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2-Methyl-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 583). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, löslich in Xylol, sonst schwer löslich. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-o-tolyl-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4282).

2-[3-Methyl-benzalamino]-benzoesäure, [3-Methyl-benzal]-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 3-Methyl-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 605). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149°. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-m-tolyl-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin.

2-[4-Methyl-benzalamino]-benzoesäure, [4-Methyl-benzal]-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Methyl-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* **36**, 605; WOLF, *M.* **31**, 906). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 131° (Block MAQUENNE), wird bei ca. 140° wieder fest und schmilzt dann bei 151—152° (E., Priv.-Mitt.); F: 154° (W.). Löslich in Chloroform, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, weniger löslich in Aceton (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-p-tolyl-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (E., S.).

2-Cinnamalamino-benzoesäure, Cinnamalanthranilsäure $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 334)*. F: 156° (WOLF, *M.* **31**, 914). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Chloroform. — Färbt sich beim Erhitzen auf 100° rot und spaltet dabei Zimtaldehyd ab.

2-Acetonylamino-benzoesäure, N-Acetonyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Chloraceton in siedender Kaliumcarbonat-Lösung (HOUBEN, ARENDT, *B.* **43**, 3535). — Krystalle (aus Chloroform). F: 169° bis 170°. Leicht löslich in Alkohol, die Lösung fluoresciert blau; löslich in warmem Benzol mit grüner Farbe, löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther. Die

sodaalkalische Lösung fluoresciert grün. — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure in der Kälte N-Nitroso-N-acetonyl-anthranilsäure.

Semicarbazon $C_{11}H_{14}O_3N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Krystalle (aus Eisessig). F: 240—241° (Zers.) (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3536). Fast unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol und Wasser.

2-[Methyl-acetonyl-amino]-benzoesäure, N-Methyl-N-acetonyl-anthranilsäure $C_{11}H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure und Chloraceton in siedender Kaliumcarbonat-Lösung (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3537). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 123—126°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol. Löslich in warmem Benzol mit roter Farbe.

2-Salicylalamino-benzoesäure, Salicylalanthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 335)*. Existiert in einer gelben und einer roten Modifikation (WOLF, *M.* 31, 908; MANCHOT, *A.* 388, 131; vgl. PAWLEWSKI, *B.* 37, 596). Man erhält die gelbe Modifikation bei raschem, die rote bei langsamem Krystallisieren aus alkoh. Lösung (W.) bezw. aus isoamylalkoholischer Lösung (M.). Die gelbe Modifikation bildet Platten, färbt sich beim Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 125—130° rot (W.) und schmilzt bei 193° (W.), 196° bis 197° (M.). Die rote Modifikation bildet Prismen, schmilzt bei 200° (W.), 202—203° (M.). Beide Formen lassen sich ineinander überführen (W.; M.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 3-Acetyl-6-oxo-2-[2-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* 34, 164).

2-[2-Methoxy-benzalamino]-benzoesäure, [2-Methoxy-benzal]-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2-Methoxy-benzaldehyd in Alkohol (WOLF, *M.* 31, 911; EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* 35, 283). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 128° (W.), 122° (E., C.). Löslich in Chloroform und Aceton, in der Wärme in Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Äther (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[2-methoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (E., C.).

2-[4-Brom-2-oxy-benzalamino]-benzoesäure, [4-Brom-salicylal]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_3NBr$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Brom-salicylaldehyd in Alkohol unter Kühlung (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* 35, 283; E., Priv.-Mitt.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-brom-2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

2-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzalamino]-benzoesäure, [3.5-Dibrom-salicylal]-anthranilsäure $C_{14}H_9O_3NBr_2$ = $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 3.5-Dibrom-salicylaldehyd in Alkohol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* 37, 583). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) und geringe Mengen 3-Acetyl-6-oxo-2-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

2-[3-Oxy-benzalamino]-benzoesäure, [3-Oxy-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 3-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (WOLF, *M.* 31, 911; EKELEY, SLATER, *Am. Soc.* 36, 605). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (W.), 175° (Zers.) (E., S.). Löslich in warmem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther, fast unlöslich in Benzol (W.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[3-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (E., S.).

2-[4-Oxy-benzalamino]-benzoesäure, [4-Oxy-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Oxy-benzaldehyd in Äther (WOLF, *M.* 31, 910) oder Alkohol (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* 34, 164). — Existiert in einer beständigen gelben und einer bei Zimmertemperatur unbeständigen roten Modifikation; aus der äther. Lösung fällt zuerst die rote Form aus, die bei kurzem Aufbewahren im Lösungsmittel in die gelbe Form übergeht; löst man die gelbe Form in warmem Alkohol und kühlt mit Kältemischung, so fällt die rote Form aus, die bei ansteigender Temperatur sofort wieder in die gelbe Modifikation übergeht (W.). Krystallisiert aus Nitrobenzol in der gelben Form (SENIER, FORSTER, *Soc.* 105, 2468). Die gelben Nadeln schmelzen bei 207° (E., D.), 224° (W.), 226—227° (korr.) (S., F.). Die gelbe Modifikation löst sich in Äther, die rote Modifikation ist in Äther unlöslich (W.). Beide Formen lösen sich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte in Alkohol, Aceton und Eisessig; sie sind fast unlöslich in Benzol und Chloroform (W.). Verhalten beim Zerreiben, bei verschiedenen Temperaturen und im Sonnenlicht: S., F. — Gibt

beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (E., D.).

2-Anisalamino-benzoesäure, Anisalanthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH: N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Anisaldehyd in Alkohol (WOLF, *M.* **31**, 912; EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 584). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Xylol); F: 146° (E., P.), 145° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1172); gelbe Platten (aus Alkohol); F: 142° (W.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Äther (W.). — Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft unter Rotfärbung (W.). Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen: S., F. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Xylol 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-methoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (E., P.).

2-Phenacylamino-benzoesäure, N-Phenacyl-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1648). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel. Bei kurzem Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man unter Abspaltung von Anthranilsäure das Phenylhydrazon des N-Phenyl-N'-phenacyl-hydrazins. Bei der Einw. von Phenylhydrazin in warmem Alkohol entsteht das bei 156° schmelzende Phenylhydrazon der N-Phenacyl-anthranilsäure.

OH C_6H_5
C_6H_4<C=C–C=OH
N——CO

2-Phenacylamino-benzoesäurephenacylester, N-Phenacyl-anthranilsäurephenacylester $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* In geringer Menge aus Anthranilsäure und ω-Brom-acetophenon in Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1649; vgl. a. RATHER, REID, *Am. Soc.* **41**, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (SCH.).

2-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure, [2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-anthranilsäure $C_{18}H_{13}O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2083). — Orangegelbe Krystalle. F: 227,5° (korr.). Schwer löslich in Methanol, leichter in Benzol, Chloroform, Petroläther und Essigester. Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen: S., CL.

2-[4-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure, [4-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-anthranilsäure $C_{18}H_{13}O_3N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 584). — Kastanienbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 195°. Löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird beim Kochen mit Nitrobenzol teilweise zersetzt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhält man 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-acetoxy-naphthyl-(1)]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

2-[2.4-Dioxy-benzalamino]-benzoesäure, [2.4-Dioxy-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2.4-Dioxy-benzaldehyd in Alkohol (EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 283). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von ca. 150° an. — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[2.4-dioxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

2-[2-Oxy-4-methoxy-benzalamino]-benzoesäure, [2-Oxy-4-methoxy-benzal]-anthranilsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd in heißem Xylol (EKELEY, POE, *Am. Soc.* **37**, 585). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 113°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in Xylol 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-methoxy-2-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

2-[3.4-Dioxy-benzalamino]-benzoesäure, [3.4-Dioxy-benzal]-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 3.4-Dioxy-benzaldehyd in Alkohol (WOLF, *M.* **31**, 913; EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* **35**, 282). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (E., C.). Zersetzt sich bei 226° (W.). Löslich in warmem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in warmem Benzol, Chloroform, Aceton und Äther (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[3.4-dioxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (E., C.).

2-Vanillalamino-benzoesäure, Vanillalanthranilsäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 335)*. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 164° (WOLF, *M.* **31**, 913), 169° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 457), 170° (EKELEY, DEAN, *Am. Soc.* **34**, 164). Leicht löslich in warmem

Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwer in warmem Chloroform, fast unlöslich in warmem Benzol (W.). Farbänderung bei verschiedenen Temperaturen: S., F. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[3-methoxy-4-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300) (E., D.; E., Poe, *Am. Soc.* **37**, 585).

2-[3.4-Dimethoxy-benzalamino]-benzoesäure, [3.4-Dimethoxy-benzal]-anthranilsäure $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Veratrumaldehyd in Alkohol (Ekeley, Poe, *Am. Soc.* **37**, 585). — Hellgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 163°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Xylol 3-Acetyl-6-oxo-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4300).

N-[2-Methyl-benzochinon-(1.4)-yl-(5)]-anthranilsäure, 5-[2-Carboxy-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C{<}{CO \cdot CH \atop CH \cdot CO}{>}C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Toluchinon in Alkohol oder in Wasser (Suchanek, *J. pr.* [2] **90**, 487). — Braunviolette Nadeln. F: 283° (im geschlossenen Röhrchen). Löslich in Chloroform, Äther, Benzol, heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroläther. — Sehr widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel.

2-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-benzoesäure, N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-anthranilsäure, 2-[2-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{11}O_4N = C_6H_4{<}{CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \atop CO \cdot CH}$. *B.* Aus Anthranilsäure und Naphthochinon-(1.4) in siedender alkoholischer Lösung (Leśniański, *B.* **51**, 697) oder in wäßr. Lösung (Hauschka, *J. pr.* [2] **90**, 464). — Rote bezw. orangerote Nadeln (aus Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol). F: 271° (korr.) (L.), 265° (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe, löslich in Äther, Benzol und Essigester mit orangegelber Farbe, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin (L.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2.3-Phthalyl-chinolon-(4) (Syst. No. 3240) (L.; H.). Beim Kochen der alkal. Lösung entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (L.). — $AgC_{17}H_{10}O_4N + H_2O$. Dunkelrotes Krystallpulver (H.). Das wasserfreie Salz bildet einen amorphen dunkelroten Niederschlag (L.). — $Ba(C_{17}H_{10}O_4N)_2 + H_2O$. Dunkelrotes Krystallpulver (H.).

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure, N-Anthrachinonyl-(1)-anthranilsäure, 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 1-Chlor-anthrachinon durch Erhitzen bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Isoamylalkohol auf 150—160° (Ullmann, Ochsner, *A.* **381**, 4; U., *B.* **43**, 538; D. R. P. 221853; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 703). Aus Anthranilsäure und 1-Nitro-anthrachinon (U., D. R. P. 221853). Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von Kupferpulver und Natriumcarbonat in Nitrobenzol auf 220—230° (U., O.). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 282° (korr.) (U., O.). Leicht löslich in Nitrobenzol, Anilin und Pyridin mit roter Farbe, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin (U., O.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 3.4-Phthalyl-acridon (U., O.; U.). Liefert bei der Einw. von Braunstein und konz. Schwefelsäure 4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Brass, *B.* **46**, 2911; D. R. P. 268646; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* **11**, 679). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (U., O.).

2-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure, N-[4-Chlor-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure, 4-Chlor-1-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit 1.4-Dichlor-anthrachinon bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol (Ullmann, Billig, *A.* **381**, 21). — Bordeauxrote Nadeln (aus Eisessig). F: 262—263° (korr.). Löslich in 200 Tln. siedendem Eisessig; leicht löslich in Pyridin in der Kälte, in der Siedehitze leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Äther und Toluol mit roter Farbe, unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2-[3-Brom-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure, N-[3-Brom-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure, 3-Brom-1-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dibrom-anthrachinon mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Amylalkohol (Ullmann, Eiser, *B.* **49**, 2159). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 271° (korr.). In der Siedehitze sehr leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Essigsäure, sehr wenig in Benzol, Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther und Ligroin; löslich in

Pyridin mit orangeroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester, N-Anthrachinonyl-(1)-anthranilsäuremethylester, 1-[2-Carbomethoxy-anilino]-anthrachinon $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon und 2-Chlor-benzoesäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in siedendem Naphthalin (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 13). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 205° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Nitrobenzol, leicht in siedendem Benzol, sehr wenig in Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig mit roter Farbe, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder mit $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 3.4-Phthalyl-acridon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2-[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester, N-[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäuremethylester, 4-Nitro-1-[2-carbomethoxy-anilino]-anthrachinon $C_{22}H_{14}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Nitro-4-amino-anthrachinon und 2-Chlor-benzoesäuremethylester in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 254475; *C.* **1913** I, 198; *Frdl.* **11**, 665). — Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: 234—240°. Leicht löslich in Nitrobenzol, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, die beim Erwärmen nach Violett umschlägt.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-benzonitril, N-Anthrachinonyl-(1)-anthranilsäurenitril, 1-[2-Cyan-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit 2-Chlor-benzonitril bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferoxyd in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 119). — Violettrotes Pulver (aus Nitrobenzol). F: 276—277°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erhitzen nach Rotbraun umschlägt. Die Küpe ist rot.

2-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-benzoesäure, N-Anthrachinonyl-(2)-anthranilsäure, 2-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Brom-anthrachinon und Anthranilsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, SONE, *A.* **380**, 339; U., *B.* **43**, 537). Aus 2-Chlor-benzoesäure und 2-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Kupfer (U., D. R. P. 221853; *C.* **1910** I, 2039; *Frdl.* **10**, 703). Aus 2-Amino-anthrachinon und 2-Brom-benzoesäure bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver in Nitrobenzol bei 180° (U., S.). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 296°. In den meisten Lösungsmitteln sehr wenig löslich, etwas leichter löslich in siedendem Nitrobenzol (U., S.). Löslich in Pyridin mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen blaurot wird (U.). — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol und nachfolgenden Erwärmen mit Aluminiumchlorid 1.2-Phthalyl-acridon (U., S.; U.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (U., S.).

[l-Rhamnose]-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{17}O_6N = C_6H_{12}O_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{11}O_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Rhamnose und Anthranilsäure in verd. Alkohol (IRVINE, HYND, *Soc.* **99**, 165). — Nadeln (aus Methanol). F: 167—168°. $[\alpha]_D^{20}$: +51,2° (in Methanol; Endwert), +42,9° (in Alkohol; Endwert), +100,2° (in Pyridin; Endwert).

[d-Glucose]-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{17}O_7N = C_6H_{12}O_5{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{11}O_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 336)*. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht aus dem Tetraacetat des [d-Glucose]-[2-carboxy-anils] durch Verseifen mit methylalkoholischem Ammoniak (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 264). — Zeigt Mutarotation; $[\alpha]_D^{20}$ (in Methanol): ca. +87° (Anfangswert), —14,5° (Endwert) (IRVINE, GILMOUR, *Soc.* **95**, 1555; I., HYND, *Soc.* **99**, 161). — Zersetzt sich in saurer Lösung (K., N., W.). Liefert bei der Alkalischmelze und nachfolgenden Oxydation Indigo (MERCK, FLIMM, D. R. P. 217945; *C.* **1910** I, 702; *Frdl.* **10**, 348). — Ammoniumsalz. Sehr hygroskopisch (K., N., W.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{16}$: —85,66° (in Wasser; c = 1,4). — $AgC_{13}H_{16}O_7N$. Die wäßr. Lösung zersetzt sich allmählich (K., N., W.).

Monoacetat des [d-Glucose]-[2-carboxy-anils] $C_{15}H_{19}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{11}O_4{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_{10}O_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz wurde einmal aus dem Tetraacetat des [d-Glucose]-[2-carboxy-anils] bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak erhalten (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 264). — $NH_4C_{15}H_{18}O_8N$. Hygroskopische Krystalle. F: 80—85° (Zers.). Reduziert FEHLINGsche Lösung.

Tetraacetat des [d-Glucose]-[2-carboxy-anils] $C_{21}H_{25}O_{11}N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_6H_7O{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot CO\cdot O)_4C_6H_7O\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus anthranilsaurem Silber und Acetobrom-d-glucose in siedendem Toluol (KARRER, NÄGELI, WEIDMANN, *Helv.* **2**, 262).

— Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. $[\alpha]_D^{17}$: —63,9° (in Äthylacetat; p = 0,7). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Wasser.

[d-Galaktose]-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{17}O_7N = C_6H_{12}O_5:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{11}O_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Galaktose und Anthranilsäure in Alkohol (IRVINE, HYND, *Soc.* **99**, 163). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Dreht die Ebene des polarisierten Lichts anfänglich nach links; Enddrehung $[\alpha]_D^{20}$: +4,3° (in Alkohol; c = 1,2). — $Ba(C_{13}H_{16}O_7N)_2$.

[d-Mannose]-[2-carboxy-anil] $C_{13}H_{17}O_7N = C_6H_{12}O_5:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_{11}O_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus d-Mannose und Anthranilsäure in Alkohol (IRVINE, HYND, *Soc.* **99**, 164). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 126°. $[\alpha]_D^{20}$: —21,1° (in Methanol; c = 2).

b) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit Mono- und Dicarbonsäuren.

2-Acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-anthranilsäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 337)*. *B.* Durch Erhitzen von N-Carbäthoxy-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HELLER, *B.* **51**, 436; H., LAUTH, *J. pr.* [2] **113**, 226). Aus N-Acetyl-β.γ-benzisoxazolon durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (H., *B.* **43**, 1910). Durch Oxydation von 1.1'-Diacetyl-indigo mit Permanganat in siedendem Aceton oder mit Chromsäure in Eisessig (VORLÄNDER, v. PFEIFFER, *B.* **52**, 328).

2-Chloracetamino-benzoesäure, N-Chloracetyl-anthranilsäure $C_9H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 338)*. *B.* Aus Anthranilsäure und Chloracetylchlorid in Kaliumcarbonat-Lösung unter Kühlung (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1773). — Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol, heißem Eisessig und heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Sodalösung das Lacton der N-Oxyacetyl-anthranilsäure (Syst. No. 4298).

2-Chloracetamino-benzoesäureäthylester, N-Chloracetyl-anthranilsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 469). — Nadeln (aus 85%igem Alkohol). F: 79,5—80° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger löslich in 95%igem Alkohol.

2-Jodacetamino-benzoesäureäthylester, N-Jodacetyl-anthranilsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NI = CH_2I\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Chloracetyl-anthranilsäureäthylester durch Erwärmen mit Natriumjodid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 470). — Prismen (aus 85%igem Alkohol). F: 78,5—79° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Toluol.

2-Chloracetamino-benzamid, N-Chloracetyl-anthranilsäureamid $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anthranilsäureamid und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1442). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 183—184,5°. Löslich in Aceton, weniger löslich in heißem Chloroform, schwer in heißem Benzol.

2-Acetamino-benzoesäure-äthylamid, N-Acetyl-anthranilsäure-äthylamid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylamin auf Acetanthranil (Syst. No. 4279) (BOGERT, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **34**, 199). — Platten (aus Alkohol). F: 139,5—140,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Äther, Benzol und heißem Wasser.

2-Acetamino-benzoesäure-[5 (oder 3)-amino-2 (oder 4)-methyl-anilid], N-Acetyl-anthranilsäure-[5 (oder 3)-amino-2 (oder 4)-methyl-anilid] $C_{16}H_{17}O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Acetanthranil (Syst. No. 4279) und 2.4-Diamino-toluol (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 954). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

[2-Chloracetamino-benzoyl]-harnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus [2-Amino-benzoyl]-harnstoff und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2430). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 222—223° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Wasser in der Siedehitze.

2-Acetamino-benzoesäure-acetylhydrazid, N-Acetyl-anthranilsäure-acetylhydrazid, N-Acetyl-N'-[2-acetamino-benzoyl]-hydrazin (?) $C_{11}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* Aus Acetanthranil (Syst. No. 4279) durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Acetanhydrid (BOGERT, BEAL, AMEND, *Am. Soc.* **32**, 1659). — Prismen (aus Alkohol oder Acetanhydrid). F: 193° (korr.).

2-[Methyl-acetyl-amino]-benzoesäure, N-Methyl-N-acetyl-anthranilsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 339)*. F: 192—193° (HOUBEN, ARENDT, *B.* **43**, 3539).

2-[Methyl-chloracetyl-amino]-benzoesäure, N-Methyl-N-chloracetyl-anthranilsäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure und Chloracetylchlorid in Natronlauge bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 470). — Spieße (aus Toluol). F: 167—168° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser.

2-[Methyl-chloracetyl-amino]-benzoesäureäthylester, N-Methyl-N-chloracetyl-anthranilsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäureäthylester und Chloracetylchlorid in Toluol bei Gegenwart von Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 470). — Prismen (aus Petroläther). F: 50—51° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

2-Isovalerylamino-benzoesäure, N-Isovaleryl-anthranilsäure $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von Anthranilsäure mit Isovaleriansäureanhydrid in Sodalösung (J. D. RIEDEL, *C.* **1912 I**, 1773). — Prismen (aus Ligroin). Sintert von 105° an. F: 114—115°. — Zersetzt sich allmählich.

2-[α-Brom-isovalerylamino]-benzoesäure, N-[α-Brom-isovaleryl]-anthranilsäure $C_{12}H_{14}O_3NBr = (CH_3)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und α-Brom-isovalerylbromid in Natriumcarbonat- oder Kaliumcarbonat-Lösung (J. D. RIEDEL, *C.* **1912 I**, 1773). — Niederschlag (aus Ligroin). F: 147—148°. — Gibt beim Kochen mit Natriumdicarbonat-Lösung das Lacton der N-[α-Oxy-isovaleryl]-anthranilsäure (Syst. No. 4298).

2-Benzamino-benzoesäure, N-Benzoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 340)*. *B.* Aus 1-Benzoyl-indol durch Oxydation mit Permanganat in Aceton (WEISSGERBER, *B.* **46**, 657). Aus 1-Benzoyl-β.γ-benzisoxazolon durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **43**, 1911).

2-[3-Nitro-benzamino]-benzoesäure, N-[3-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus anthranilsaurem Natrium und 3-Nitro-benzoylchlorid in Wasser (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Prismen (aus Alkohol). F: 233,5° (korr.). Schwer löslich in Wasser.

2-[4-Nitro-benzamino]-benzoesäure, N-[4-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus anthranilsaurem Natrium und 4-Nitro-benzoylchlorid in Wasser (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 952). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 235,5° (korr.). Leichter löslich in Alkohol als N-[3-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure. Explodiert beim Erhitzen.

2-Benzamino-benzamid, N-Benzoyl-anthranilsäureamid $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 341)*. *B.* Durch Kochen von 2-Benzamino-benzonitril mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22 II**, 230). — Schmilzt bei 216° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei ca. 220° unter Wasserabspaltung klar wird.

Bis-[2-benzamino-benzoyl]-amin $C_{28}H_{21}O_4N_3 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO]_2NH$. *B.* Aus Benzoylanthranil (Syst. No. 4283) beim Kochen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (BOGERT, GORTNER, AMEND, *Am. Soc.* **33**, 961). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 108°, F: 118° (korr.). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 2-Phenyl-chinazolon-(4).

2-Benzamino-benzonitril, N-Benzoyl-anthranilsäurenitril $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 2-Amino-benzonitril und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in siedendem Äther (ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **22 II**, 229). Aus 3-Nitroso-2-phenyl-indol durch Erhitzen auf 270—280° (A.). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure 2-Benzamino-benzamid.

[2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure-carbonsäure-(2), Kynursäure $C_9H_7O_5N = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 342)*. *B.* Beim Kochen von Oxanilid-carbonsäure-(2) mit alkoh. Kalilauge (SUIDA, *M.* **32**, 206). Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3636) durch Oxydation mit Permanganat in siedender alkalischer Lösung (v. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *J. pr.* [2] **94**, 222).

OH OH
C
N
N ·OH

2-Methoxalylamino-benzoesäure, N-Methoxalyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäuremethylester, Oxanilsäuremethylester-carbonsäure-(2) $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Oxalsäuredimethylester bei 140—155° (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 120). — Krystalle (aus Wasser). F: 176,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Methoxalylanthranil (Syst. No. 4330).

2-Äthoxalylamino-benzoesäure, N-Äthoxalyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 343)*. F: 184° (korr.) (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 121). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Äthoxalylanthranil (Syst. No. 4330).

N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und Oxanilsäureäthylester bei 140—150° (SUIDA, *M.* **32**, 201). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus sehr verd. Alkohol). F: 226—227°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Anilin und Oxanilsäure-carbonsäure-(2). — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure eine blutrote Färbung. — $NH_4C_{15}H_{11}O_4N_2 + C_{15}H_{12}O_4N_2$. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und siedendem Wasser. Geht beim Erhitzen auf ca. 220° unter Ammoniakabspaltung in die freie Säure über. — $KC_{15}H_{11}O_4N_2 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). — $Ca(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2$. Nädelchen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba(C_{15}H_{11}O_4N_2)_2 + H_2O$. Krystalle.

N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{16}H_{12}O_6N_2 = [-CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$ *(S. 343)*. *B.* Aus Anthranilsäure und Oxalylchlorid in Benzol (BOGERT, GORTNER, *Am. Soc.* **32**, 121) oder Äther (HELLER, *B.* **48**, 1194). — Farbloses Pulver. Zersetzt sich bei ca. 330° (unkorr.) (B., G.). Unlöslich in den gewöhnlichen neutralen organischen Lösungsmitteln (B., G.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Oxalyldianthranil (Syst. No. 4641) (B., G.; H.).

Dihydrazon $C_{16}H_{16}O_4N_6 = [-(H_2N\cdot N{:})C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4655) durch Einw. von warmer Natronlauge (HELLER, *B.* **48**, 1195). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°.

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}CO\!-\!O\\ NH\!-\!C\!<\!\end{matrix}NH\cdot NH_2\right]_2$$

N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonsäure-(2.2') $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ *(S. 344)*. *B.* Aus Anthranilsäure und Malonylchlorid in Äther (HELLER, *B.* **48**, 1192). — F: 246° (Zers.).

Dihydrazon $C_{17}H_{18}O_4N_6 = CH_2[C({:}N\cdot NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4655) durch Erwärmen mit Sodalösung (HELLER, *B.* **48**, 1193). — Rötliches Krystallpulver (aus Alkohol). Färbt sich oberhalb 250° dunkel; F: ca. 295° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und Essigester, sonst schwer löslich. — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Hitze.

$$\left[C_6H_4\begin{matrix}CO\!-\!O\\ NH\!-\!C\end{matrix}(NH\cdot NH_2)\right]_2CH_2$$

N-[2-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 344)*. *B.* Bei der Spaltung von Lycaconitin (Syst. No. 4781) oder Myoctonin (Syst. No. 4781) mit heißer wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHULZE, BIERLING, *Ar.* **251**, 37). — Bräunliche Prismen (aus Wasser). F: 186° (Zers.) (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1774). — Wird durch Kochen mit Salzsäure in Anthranilsäure und Bernsteinsäure gespalten (R.).

Camphersäure-mono-[2-carboxy-anilid] $C_{17}H_{21}O_5N = HO_2C\cdot C_5H_5(CH_3)_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von anthranilsaurem Kalium mit Camphersäureanhydrid in Wasser (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1774). — Nädelchen (aus Toluol oder Wasser). F: 198° bis 199°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und heißem Chloroform, schwer in heißem Ligroin, unlöslich in Petroläther. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure in Anthranilsäure und Camphersäure gespalten.

2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoesäuremethylester, N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäuremethylester, N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verschmelzen von Anthranilsäuremethylester mit Phthalsäureanhydrid (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1497). Aus 2-Phthalimido-benzoylmalonsäuredimethylester durch Einw. von Natriummethylat in Methanol (G., L., *B.* **51**, 1496). — Blätter (aus Methanol). F: 145—146°.

2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoesäureäthylester, N-[2-Carboxy-benzoyl]-anthranilsäureäthylester, N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{17}H_{15}O_5N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 2-Phthalimido-benzoylmalonsäurediäthylester (GABRIEL, LÖWENBERG, *B.* **51**, 1499). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 114—116°. Läßt sich im Vakuum ohne Zersetzung destillieren.

c) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit Kohlensäure.

2-Carbäthoxyamino-benzoesäure, N-Carbäthoxy-anthranilsäure, 2-Carboxy-phenylurethan, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(2), Isatosäure-exo-äthylester $C_{10}H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 345)*. *B.* Durch Oxydation von N-Carbäthoxy-isatinsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (HELLER, *B.* 51, 434; H., LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 226). — F: 127° (H.). Sublimiert im Vakuum von 100° an (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (H.). — Spaltet beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Kohlensäure ab (H.). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat N-Acetyl-anthranilsäure (H.; H., L.).

2-Ureido-benzoesäure, [2-Carboxy-phenyl]-harnstoff $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 345)*. *B.* Zur Bildung aus Anthranilsäure und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung vgl. BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* 41, 2055. — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). Zersetzt sich bei 171—172° (korr.) und geht dabei in 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin über. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Essigester, mäßig löslich in Äther, sehr wenig in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, etwas leichter löslich in Benzol und Chloroform.

2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 345)*. *B.* Aus Anthranilsäure und N-Chlor-benzamid in warmer Natriumcarbonat-Lösung (J. D. RIEDEL, *C.* 1912 I, 1774). — F: 190—192°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in heißem Wasser. — Geht beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts in 3-Phenyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin über.

2-[ω.ω-Diphenyl-ureido]-benzoesäure, N.N-Diphenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{16}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] 82 529). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 178°.

[(2-Carboxy-phenyl)-guanyl]-harnstoff, N-[2-Carboxy-phenyl]-N'-carbaminyl-guanidin $C_9H_{10}O_3N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus ω-[2-Carboxy-benzoldiazo]-ω'-cyan-guanidin (Syst. No. 2236) durch Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (v. WALTHER, GRIESSHAMMER, *J. pr.* [2] 92, 243). — Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 250°, zersetzt sich bei 275—280°. Leicht löslich in Pyridin, sehr wenig in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol und Wasser. — $Ag_2C_9H_8O_3N_4$. Unlöslich in Ammoniak.

2-Carbäthoxyamino-benzoesäuremethylester, N-Carbäthoxy-anthranilsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Carbäthoxyamino-benzoesäure durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (HELLER, *B.* 51, 435; H., LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 226). — Prismen (aus Methanol). F: 62°.

2-Ureido-benzoesäuremethylester, [2-Carbomethoxy-phenyl]-harnstoff $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und Kaliumcyanat in 50%iger Essigsäure (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* 41, 2056). — Nadeln (aus Methanol). F: 177—177,5° (korr.; Zers.). — Gibt beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts oder beim Kochen mit Wasser 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin.

2-Cyanamino-benzoesäuremethylester, N-Cyan-anthranilsäuremethylester, [2-Carbomethoxy-phenyl]-cyanamid $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester und Bromcyan in Äther (MCKEE, *J. pr.* [2] 84, 824). — Nadeln. F: 105° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen auf 100° eine bei ca. 160° schmelzende Verbindung.

2-[ω.ω-Diphenyl-ureido]-benzoesäureäthylester, N.N-Diphenyl-N'-[2-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{22}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäureäthylester mit Diphenylcarbamidsäurechlorid und Zinkstaub auf 100° (v. MEYER, NICOLAUS, *J. pr.* [2] 82, 529). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

N.N'-Bis-[2-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff, Carbonyldianthranilsäurediäthylester $C_{19}H_{20}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester in Äther und Phosgen in Toluol (HELLER, *B.* 49, 539). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-[2-Carboxy-phenyl]-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin.

2-Cyanamino-benzoesäureäthylester, N-Cyan-anthranilsäureäthylester, [2-Carbäthoxy-phenyl]-cyanamid $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester und Bromcyan in Äther (MCKEE, *J. pr.* [2] 84, 826). — F: 93—94°. — Liefert beim Erhitzen auf 100° eine bei 190° schmelzende Verbindung.

2-Ureido-benzamid, [2-Carbaminyl-phenyl]-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-benzamid und Kaliumcyanat in 50%iger Essigsäure unter

Eiskühlung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2437). — Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 180°, wird bei 184—185° wieder fest und schmilzt dann nicht bis 280°. — Beim Kochen mit Wasser erhält man 2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin.

2-Carbäthoxyamino-benzonitril, N-Carbäthoxy-anthranilsäurenitril, 2-Cyan-phenyl]-urethan $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-phenylisocyanat und Alkohol in Benzol (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2822). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107°.

2-[ω-Phenyl-ureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[2-cyan-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Cyan-phenylisocyanat und Anilin in Benzol (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2822). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-harnstoff, Carbonyldianthranilsäuredinitril $C_{15}H_{10}ON_4 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$. *B.* Aus 2-Amino-benzonitril in Pyridin und Phosgen in Toluol (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2821). Aus Isatin-β-oxim durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid (B., S.). — Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich von ca. 150° an gelb, zersetzt sich bei ca. 250°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig.

2-[Methyl-chlorformyl-amino]-benzonitril, N-Methyl-N-chlorformyl-anthranilsäurenitril, Methyl-[2-cyan-phenyl]-carbamidsäurechlorid $C_9H_7ON_2Cl = ClOC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man setzt 1-Methyl-isatin-β-oxim mit Phosphorpentachlorid in Äther um und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2823). — Krystalle. F: 60°. Kp_{15}: ca. 180°.

2-[Methyl-anilinoformyl-amino]-benzonitril, N-Methyl-N-anilinoformyl-anthranilsäurenitril, N-Methyl-N'-phenyl-N-[2-cyan-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus rohem N-Methyl-N-chlorformyl-anthranilsäurenitril und Anilin in Benzol (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2823). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°.

2-[Äthyl-carbomethoxy-amino]-benzoesäure, N-Äthyl-N-carbomethoxy-anthranilsäure, Äthyl-[2-carboxy-phenyl]-carbamidsäuremethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure durch Schütteln mit Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3836). — Krystalle (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen N-Äthyl-isatosäureanhydrid $C_6H_4\langle{N(C_2H_5) \cdot CO \atop CO——O}\rangle$ (Syst. No. 4298).

2-[Äthyl-carbäthoxy-amino]-benzoesäure, N-Äthyl-N-carbäthoxy-anthranilsäure, Äthyl-[2-carboxy-phenyl]-carbamidsäureäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure durch Schütteln mit Chlorameisensäureäthylester in Sodalösung (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3837). — F: 66—67°. Leicht löslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei 170° N-Äthyl-isatosäureanhydrid.

2-Cyan-phenylisocyanat $C_8H_4ON_2 = OC:N \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Man setzt Isatin-β-oxim in Äther mit Phosphorpentachlorid um und destilliert das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck (BORSCHE, SANDER, *B.* **47**, 2821). — Nadeln (aus Petroläther). F: 61°. Kp_{12}: 124°. Greift die Schleimhäute an.

d) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit Glykolsäure.

2-Carboxy-anilinoessigsäure, Anilinoessigsäure-o-carbonsäure, N-[2-Carboxy-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 348)*. Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und rauchender Salzsäure in der Kälte das Hydrochlorid der 5-Nitroso-N-carboxymethyl-anthranilsäure (Ergw. Bd. X, S. 391) (HOUBEN, *B.* **46**, 3995; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 285).

Phenylglycinmethylester-o-carbonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 349)*. *B.* Durch Kochen von anthranilsaurem Kalium mit Chloressigsäuremethylester in Wasser (HOUBEN, *B.* **46**, 4000).

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-anthranilsäure, Phenylglycinnitril-o-carbonsäure $C_9H_8O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 349)*. *B.* Aus [2-Carboxy-anilino-methyl]-[α-oxy-benzyl]-sulfon (S. 534) durch Erwärmen mit Kaliumcyanid in Wasser (BINZ, *B.* **50**, 1285). — Liefert beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 70—80° 3-Cyanmethyl-6-oxo-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4\langle{N(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \atop CO————O}\rangle$ (Syst. No. 4278) (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340).

Phenylglycinäthylester-o-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 350)*. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester beim Erhitzen mit Bromessigsäureäthylester (HOUBEN, *B.* **46**, 3998). — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit

und rauchender Salzsäure unter Eiskühlung 5-Nitroso-N-carbäthoxymethyl-anthranilsäure-methylester (Ergw. Bd. X, S. 392) (H.; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 286).

2-Cyan-anilinoessigsäure, N-[2-Cyan-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäurenitril $C_9H_8O_2N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 352). B.* Aus 2-Oximinomethyl-anilinoessigsäureamid (S. 358) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (GLUUD, *Soc.* **103**, 1253). — Leicht löslich in warmem Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, Diphenylglycin-o-carbonsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Phenyl-anthranilsäure durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Formaldehyd, Kaliumcyanid und Alkalilauge (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 165° bis 167°.

N-[2-Carboxy-phenyl]-N-[anthrachinonyl-(1)]-glycin, N-Anthrachinonyl-(1)-[phenylglycin-o-carbonsäure] $C_{22}H_{15}O_6N = HO_2C\cdot CH_2\cdot N[C_6H_3(CO)_2C_6H_4]\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit dem Dikaliumsalz der Phenylglycin-o-carbonsäure und Kupferchlorür in Amylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 270790; *C.* **1914** I, 1041; *Frdl.* **11**, 576). — Rotviolette Krystalle (aus Chloroform). F: ca. 250°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in 20%igem Oleum mit violettbrauner Farbe.

Anthranilsäure-N.N-diessigsäure, [2-Carboxy-phenyl]-iminodiessigsäure, Anilin-N.N-diessigsäure-o-carbonsäure $C_{11}H_{11}O_6N = (HO_2C\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 354). B.* Aus dem Mononitril (s. u.) oder Dinitril (s. u.) durch Verseifen mit siedender verdünnter Natronlauge (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340).

Anthranilsäure-N.N-diessigsäuremononitril, [2-Carboxy-phenyl]-iminodiessigsäuremononitril $C_{11}H_{10}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot N(CH_2\cdot CN)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Carboxy-methyl-6-oxo-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4\left<\begin{matrix}N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\\ CO\text{——————}O\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 4278) durch Einw. von Kaliumcyanid-Lösung (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340). — Krystalle. Zersetzt sich bei 140°.

Anthranilsäure-N.N-diessigsäuredinitril, [2-Carboxy-phenyl]-iminodiessigsäuredinitril $C_{11}H_9O_2N_3 = (NC\cdot CH_2)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Cyanmethyl-6-oxo-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4\left<\begin{matrix}N(CH_2\cdot CN)\cdot CH_2\\ CO\text{——————}O\end{matrix}\right.$ (Syst. No. 4278) durch Einw. von Kaliumcyanid-Lösung (BASF, D. R. P. 216748; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 340). — Prismen (aus Methanol). F: 168—171° (Zers.).

2-Glykoloylamino-benzoesäure, N-Glykoloyl-anthranilsäure, N-Oxyacetyl-anthranilsäure $C_9H_9O_4N = HO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 354). B.* Das zugehörige Lacton (Syst. No. 4298) entsteht beim Kochen von N-Chloracetyl-anthranilsäure mit Sodalösung; aus dem Lacton erhält man die freie Säure durch Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit verd. Salzsäure (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1773). — Krystalle (aus Wasser). F: 181°.

e) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit weiteren Oxycarbonsäuren, mit Oxocarbonsäuren, Oxyaminen, Oxoaminen und Aminocarbonsäuren.

2-[α-Oxy-isovalerylamino]-benzoesäure, N-[α-Oxy-isovaleryl]-anthranilsäure $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das zugehörige Lacton (Syst. No. 4298) entsteht beim Kochen von N-[α-Brom-isovaleryl]-anthranilsäure mit Natriumdicarbonat-Lösung; aus dem Lacton erhält man die freie Säure durch Lösen in verd. Natronlauge und Fällen mit verd. Salzsäure (J. D. RIEDEL, *C.* **1912** I, 1774). — Nadeln (aus Wasser). F: 175°.

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 354).* Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 296—297° (Zers.) (PURGOTTI, *G.* **44** I, 387). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Essigsäure.

2-Salicoylamino-benzoesäure, N-Salicoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{11}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 355). B.* Aus Anthranilsäure und Salicylsäurechlorid in siedendem Benzol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 284735; *C.* **1915** II, 250; *Frdl.* **12**, 678). — F: 217°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Eisessig, sehr wenig in Benzol. — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure erhält man „Salicylanthranil" (s. u.).

„Salicylanthranil" $C_{14}H_9O_3N$. *B.* Aus N-Salicoyl-anthranilsäure durch Einw. von konz. Schwefelsäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 284735; *C.* **1915** II, 250; *Frdl.*

12, 678). — Nadeln (aus Benzol und Gasolin). F: 194°. Löslich in Alkohol. Beim Kochen der alkoh. Lösung erfolgt Aufspaltung.

2-Carbäthoxysalicoylamino-benzoesäuremethylester, N-Carbäthoxysalicoyl-anthranilsäuremethylester $C_{18}H_{17}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Carbäthoxysalicylsäurechlorid und Anthranilsäuremethylester in Pyridin unter Kühlung (EINHORN, VON BAGH, *B.* 43, 333). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 113°. Zeigt schwache Tribolumineseenz. — Liefert beim Erhitzen auf 230° 3-[2-Carbomethoxy-phenyl]-2.4-dioxo-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{O—CO}{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4298).

2-Salicoylamino-benzoesäureäthylester, N-Salicoyl-anthranilsäureäthylester $C_{16}H_{15}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester und Salicylsäurechlorid in siedendem Benzol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 284735; *C.* 1915 II, 250; *Frdl.* 12, 678). Aus N-Salicoyl-anthranilsäure durch Verestern (H.-LA R. & Co.). — Prismen (aus Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

2-Oximinoacetamino-benzoesäure, N-Oximinoacetyl-anthranilsäure $C_9H_8O_4N_2 = HO\cdot N:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von Anthranilsäure und Chloralhydrat mit einer schwefelsauren Lösung von Hydroxylaminsulfat (SANDMEYER, *Helv.* 2, 239; GEIGY A. G., D. R. P. 313725; *C.* 1919 IV, 665; *Frdl.* 13, 449). — F: 208°. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 95—110° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser Isatin-carbonsäure-(7).

4'-Anilino-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-diphenylamin und 2-Chlor-benzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Kupferchlorür in siedendem Amylalkohol (KALB, *B.* 43, 2212). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 199° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2-Anilino-acridon.

2-[4-Dimethylamino-benzalamino]-benzoesäure, [4-Dimethylamino-benzal]-anthranilsäure $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol (WOLF, *M.* 31, 912; EKELEY, CLINTON, *Am. Soc.* 35, 284). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 176°[1]) (E., CL.), 214° (W.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Toluol, schwer löslich in Benzol und Äther (W.). — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3-Acetyl-6-oxo-2-[4-dimethylamino-phenyl]-4.5-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N(CO\cdot CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ (Syst. No. 4383) (E., CL.).

N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-dianthranilsäure, 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{14}O_6N_2$, Formel I (*S. 357*). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure die Verbindung der Formel II

I. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$[chinon ring with O, O]$\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ II. [ring]—CO—[chinon ring with O, O]—NH—[ring]; —NH— … —CO—

(LEŚNIAŃSKI, *B.* 51, 701; SCHARWIN, Ж. 47, 1260; *C.* 1916 II, 16; vgl. a. SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 486).

2-{[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-amino}-benzoesäure, N-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus 1.4-Diamino-anthrachinon oder 1.4-Diamino-anthrahydrochinon-(9.10) und 2-Chlor-benzoesäuremethylester bei Gegenwart von Kupferchlorür und Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240327; *C.* 1911 II, 1664; *Frdl.* 10, 718). — Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Chlorsulfonsäure auf 35—40° 2-Amino-3.4-phthalyl-acridon (H. F., D. R. P. 239543, 243586; *C.* 1911 II, 1499; 1912 I, 698; *Frdl.* 10, 716). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Formaldehyd grünlich wird (H. F., D. R. P. 240327). Färbt Wolle aus saurem Bade blau (H. F., D. R. P. 240327).

[1]) Eine erneute experimentelle Nachprüfung des Schmelzpunkts durch EKELEY (Priv. Mitt.) ergab 177—179°.

2-{[3-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)]-amino}-benzoesäure, N-[3-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäure $C_{21}H_{13}O_4N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon und Anthranilsäure bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferpulver und Kupferacetat in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, EISER, *B.* **49**, 2167). — Blaue Nadeln (aus Eisessig). F: 276° (U., EI.). Leicht löslich in Pyridin mit blauer, in heißem Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe, sehr wenig in Alkohol, Aceton, siedendem Toluol und siedender Essigsäure, unlöslich in Ligroin und Äther (U., EI.). — Gibt bei der Kondensation durch Chlorsulfonsäure 1-Brom-2-amino-3.4-phthalylacridon (Syst. No. 3427) (U., EI.; Höchster Farbw., D. R. P. 256626; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 678). — Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotbraun (U., EI.).

2-{[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-amino}-benzoesäuremethylester, N-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäuremethylester $C_{22}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei der Säure. — Blaues Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (Höchster Farbw., D. R. P. 240327; *C.* **1911** II, 1664; *Frdl.* **10**, 718).

2-{[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-amino}-benzoesäureäthylester, N-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-anthranilsäureäthylester $C_{23}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrahydrochinon-(9.10) und 2-Chlor-benzoesäureäthylester bei Gegenwart von Kupferchlorür und Natriumacetat in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 243586; *C.* **1912** I, 698; *Frdl.* **10**, 716). — Blaues Pulver. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

1.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und Anthranilsäure in siedendem Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumacetat, Kupferacetat und Kupferpulver (ULLMANN, OCHSNER, *A.* **381**, 9). Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon und anthranilsaurem Kalium bei Gegenwart von Kupferoxyd in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 234977; *C.* **1911** II, 116; *Frdl.* **10**, 713). — Rotviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 349° (korr.) (U., O.). Leicht löslich in Pyridin, sehr wenig in Alkohol und Eisessig, leichter in siedendem Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Benzol (U., O.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° das entsprechende Diacridon $C_6H_4{<}\substack{NH\\CO}{>}C_6H_2{<}\substack{CO\\CO}{>}C_6H_2{<}\substack{NH\\CO}{>}C_6H_4$ (U., O.; BASF).

1.5-Bis-[2-carbomethoxy-anilino]-anthrachinon $C_{30}H_{22}O_6N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon und überschüssigem 2-Chlor-benzoesäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in siedendem Naphthalin (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 14). — Braunviolette Krystalle (aus Benzol). F: 262° (korr.; Zers.). Sehr leicht löslich in Nitrobenzol mit bordeauxroter Farbe und in Pyridin, schwer löslich in Eisessig und Benzol mit roter Farbe, sehr wenig in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Ligroin (U., D.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (U., D.) oder beim Erhitzen mit Zinkstaub und Ammoniak auf 70—80° und Einleiten von Luft in die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung (BASF, D. R. P. 246966; *C.* **1912** I, 1937; *Frdl.* **10**, 725) das entsprechende Diacridon $C_6H_4{<}\substack{NH\\CO}{>}C_6H_2{<}\substack{CO\\CO}{>}C_6H_2{<}\substack{NH\\CO}{>}C_6H_4$.

4.4′-Bis-[2-carboxy-anilino]-2.2′-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1′) $C_{44}H_{28}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)-]_2$. *B.* Aus 4.4′-Dichlor-2.2′-dimethyl-dianthrachinonyl-(1.1′) und anthranilsaurem Kalium (BASF, D. R. P. 240002; *C.* **1911** II, 1565; *Frdl.* **10**, 714). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3633).

2-[2-Amino-benzamino]-benzoesäure, N-[2-Amino-benzoyl]-anthranilsäure, Anthranoyl-anthranilsäure $C_{14}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 358)*. *B.* Aus dem Hydrat des 2(CO).3-Benzoylen-chinazolons-(4) $\begin{matrix}CO-C{=}N\\ C_6H_4-N\cdot CO\end{matrix}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3598) durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (HELLER, *B.* **52**, 445).

f) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kupplung mit anorganischen Säuren.

2-[β-Oxy-äthansulfonylamino]-benzoesäure, N-Isäthionyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_5NS = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Isäthionsäure zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 140° (SALKOWSKI, *B.* **49**, 1379). — F: 262° (Zers.). Löslich in Wasser.

[p-Toluolsulfonyl-anthranoyl]-anthranilsäure $C_{21}H_{18}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Spaltung von Di-p-toluolsulfonyl-dianthranilid $C_6H_4<\substack{CO\cdot N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\ N(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 3595) mit Schwefelsäuremonohydrat, neben anderen Produkten (SCHROETER, *B.* 52, 2224 Anm.).

2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-benzoesäure, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure $C_{15}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-anthranilsäure und p-Toluolsulfochlorid in Natronlauge bei 60—70° (SCHROETER, *A.* 418, 240). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 159°.

2-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-benzoylchlorid, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäurechlorid $C_{15}H_{14}O_3NSCl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure und Thionylchlorid in der Wärme (SCHROETER, *A.* 418, 240). — Goldgelbes Öl.

2-Acetonylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-acetonyl-anthranilsäure $C_{10}H_{10}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Acetonyl-anthranilsäure durch Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Kühlung (HOUBEN, ARENDT, *B.* 43, 3536). — Krystalle (aus Benzol). F: 115—116° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin. — Gibt mit alkoh. Salzsäure eine rote Färbung.

Substitutionsprodukte der Anthranilsäure.

4-Chlor-2-amino-benzoesäure, 4-Chlor-anthranilsäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 365)*. *B.* Aus 2.4-Dichlor-benzoesäure und 30%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 120° (BASF, D. R. P. 244207; *C.* 1912 I, 867; *Frdl.* 10, 171).

5-Chlor-2-amino-benzoesäure-methylester, 5-Chlor-anthranilsäure-methylester $C_8H_8O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 365)*. *B.* Als Hauptprodukt beim Einleiten von 1,1 Mol Chlor in eine Lösung von Anthranilsäuremethylester in Eisessig + konz. Salzsäure bei ca. 15° (FREUNDLER, *C. r.* 150, 1179; *Bl.* [4] 9, 606). — Gelbliche Prismen oder Blättchen (aus verd. Methanol). F: 76° (F., *C. r.* 150, 1180), 70—71° (F., *Bl.* [4] 9, 606). Löslich in verd. Salzsäure (F., *Bl.* [4] 9, 606). — Gibt bei wochenlanger Einw. von Nitrosobenzol in Eisessig bei Zimmertemperatur 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester, Azoxybenzol und eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$ (s. u.) (F., *C. r.* 150, 1180; *Bl.* [4] 9, 657).

Verbindung $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formeln. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle. F: 137° (FREUNDLER, *C. r.* 150, 1180). — Unlöslich in verd. Alkalien. Wird durch alkoh. Natronlauge zu einer gelbbraunen Säure verseift. Gibt mit konz. Mineralsäuren gut krystallisierende, blutrote Salze, die in verdünnter ätherischer Lösung dissoziieren. Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid ein bei 124—125° schmelzendes Acetylderivat (bronzefarbene Nadeln, unlöslich in Säuren). Einw. von Acetylchlorid in Pyridin: F. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin erhält man 4-Chlor-6-benzoyloxy-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 2143).

[Formeln: $CO_2\cdot CH_3$; Cl·[Ring]<NH, O>N·C_6H_5 oder $CO_2\cdot CH_3$; Cl·[Ring]—N·NH·C_6H_5, O]

5-Chlor-2-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-5-chlor-anthranilsäure $C_9H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$. *B.* Neben 5-Chlor-2-dimethylamino-benzylalkohol beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin mit überschüssigem Formaldehyd und Salzsäure an der Luft (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 46, 3466) oder in einer Kohlensäure-Atmosphäre im Einschlußrohr auf 100° (v. BRAUN, *B.* 49, 696). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kalk entsteht N.N-Dimethyl-4-chlor-anilin (v. B.). — $C_9H_{10}O_2NCl + HCl$. F: 204° (v. B.). Sehr leicht löslich in Alkohol (v. B., K.). Ist hygroskopisch (v. B.). — $2C_9H_{10}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 190° (v. B., K.).

6-Chlor-2-amino-benzoesäure, 6-Chlor-anthranilsäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 366)*. Liefert beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung, Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Kaliumcyanid und Verseifen des erhaltenen Nitrils 3-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (s. u.) (BASF, D. R. P. 231962; *C.* 1911 I, 937; *Frdl.* 10, 168).

6-Chlor-2-amino-benzoesäure-methylester, 6-Chlor-anthranilsäuremethylester $C_8H_8O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen des Chlorisatosäureanhydrids der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4298) mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf 40—50° bis zur Lösung (BASF, D. R. P. 231962; *C.* 1911 I, 937; *Frdl.* 10, 168). — Blaßgelbes Öl. Kp_{10}: 156—159°.

[Formel: [Ring]<NH·CO, CO·O>, Cl]

3-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_4NCl$, Formel I. *B.* Aus 6-Chlor-anthranilsäure durch Behandeln mit Formaldehyd-Lösung, Einw. von Kaliumcyanid-Lösung auf das Reaktionsprodukt und Verseifen des erhaltenen Nitrils (BASF, D. R. P. 231962; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 168). — Blätter (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 175°. — Liefert beim Behandeln mit Phosgen in alkal. Lösung bei 10° N-Carboxymethyl-chlorisatosäureanhydrid der Formel II (Syst. No. 4298).

I. $Cl \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ II. $ClC_6H_3 \lessgtr {N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \atop CO - O}$

3-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester $C_{11}H_{12}O_4NCl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längere Einw. von Methanol und konz. Schwefelsäure auf N-Carboxymethyl-chlorisatosäureanhydrid (Formel II, s. o.) bei Zimmertemperatur (BASF, D. R. P. 231962; *C.* **1911** I, 937; *Frdl.* **10**, 168). — Prismen (aus Ligroin). F: 55—56°.

3.4-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4-Dichlor-anthranilsäure $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 367)*. Trennung von anderen Dichloranthranilsäuren und Reinigung: BASF, D. R. P. 216749; *C.* **1910** I, 309; *Frdl.* **10**, 341. — F: 240—242°.

3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dichlor-anthranilsäure $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 367)*. *B.* Durch Reduktion von 4.6-Dichlor-azobenzol-carbonsäure-(2) mit $Na_2S_2O_4$ in siedender alkalischer Lösung (Freundler, *C. r.* **152**, 1257; *Bl.* [4] **9**, 784). Durch Verseifen des Methylesters (F., *Bl.* [4] **9**, 606). — Gelbliche Blättchen. F: 232° (Zers.) (F., *Bl.* [4] **9**, 784). Sublimiert unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum nahezu unzersetzt (F., *Bl.* [4] **9**, 784). — {Gibt .... 2.4-Dichlor-anilin (V.}; vgl. F., *Bl.* [4] **9**, 784). Liefert beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung [3.5-Dichlor-anthranilsäure]-formalid $C_6H_2Cl_2 \lessgtr {NH \cdot CH_2 \atop CO - O}$ (Syst. No. 4278) (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 337).

3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure-methylester, 3.5-Dichlor-anthranilsäure-methylester $C_8H_7O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben 5-Chlor-anthranilsäure-methylester beim Einleiten von 1,1 Mol Chlor in eine Lösung von Anthranilsäuremethylester in Eisessig + konz. Salzsäure bei ca. 15° (Freundler, *C. r.* **150**, 1179; *Bl.* [4] **9**, 606). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 63—64°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Salzsäure.

4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 367)*. Nadeln (aus Eisessig). F: 240° (Zers.) (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 337).

$Cl_2C_6H_2(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

3.5-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.5-dichlor-anthranilsäure, 4.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_2Cl_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 367)*. *B.* Durch Behandeln von [3.5-Dichlor-anthranilsäure]-formalid $C_6H_2Cl_2 \lessgtr {NH \cdot CH_2 \atop CO \cdot O}$ (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 338). — Nadeln (aus Methanol).

4.6-Dichlor-phenylglycin-[carbonsäure-(2)-methylester] $C_{10}H_9O_4NCl_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch partielle Verseifung des entsprechenden Dimethylesters (BASF, D. R. P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 351). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. — Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat in Toluol bei 110° die Natriumverbindung der 5.7-Dichlor-indoxyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3337).

4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4NCl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit methylalkoholischer Salzsäure (BASF, D. R. P. 226689; *C.* **1910** II, 1257; *Frdl.* **10**, 351). — F: 77—78°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Toluol auf 105—110° 5.7-Dichlor-indoxyl-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 3337).

4.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dichlor-anthranilsäure $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ *(S. 368)*. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-benzoesäure und 30%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 135—140° (BASF, D. R. P. 244207; *C.* **1912** I, 867; *Frdl.* **10**, 171).

3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln der Verbindung $C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CO-\!\!-\!\!-\!\!-O\\N(CH_2\cdot CO_2H)\cdot CH_2\end{matrix}$ (Syst. No. 4278) mit Methanol und konz. Schwefelsäure bei 70° (BASF, D. R. P. 231687; *C.* **1911** I, 853; *Frdl.* **10**, 170). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol oder Ligroin). F: 76—78°.

$CO_2\cdot CH_3$; $Cl\cdot$, $Cl\cdot$; $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-benzoesäure, Tetrachloranthranilsäure $C_7H_3O_2NCl_4 = H_2N\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$ *(S. 369)*. Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 182° (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 337). — Läßt sich nur schwer und unvollständig diazotieren (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3939; vgl. dagegen ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 478). Bei der Umsetzung von diazotierter Tetrachloranthranilsäure mit Kaliumxanthogenat und folgender Einw. von Chloressigsäure erhält man Tetrachlor-thiosalicylsäure-S-essigsäure (L., W.). Tetrachloranthranilsäure liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) (L., W.). — Calciumsalz und Bariumsalz sind schwer löslich (BASF).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-benzoesäuremethylester, Tetrachloranthranilsäuremethylester $C_8H_5O_2NCl_4 = H_2N\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Tetrachloranthranilsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Methylal bei 40—50° (BASF, D. R. P. 231687; *C.* **1911** I, 853; *Frdl.* **10**, 170). — Nadeln (aus Methanol). F: 120° bis 121°.

3.4.5.6 - Tetrachlor - 2 - formamino - benzoesäure, N-Formyl-tetrachloranthranilsäure $C_8H_3O_3NCl_4 = OHC\cdot NH\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3.4.5.6-Tetrachloranthranilsäure mit Ameisensäure (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3938). — Nadeln. F: 304—306°. Sehr leicht löslich in Alkohol und verd. Sodalösung.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-tetrachloranthranilsäure $C_9H_5O_3NCl_4 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen der Verbindung $C_6Cl_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\N=C\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279) mit Essigsäure (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3938). — Nadeln (aus Eisessig). F: 240—241°. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure. Sehr leicht löslich in kalter Sodalösung.

3.4.5.6 - Tetrachlor - phenylglycin - carbonsäure - (2) $C_9H_5O_4NCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure mit siedender verdünnter Natronlauge (BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 337; ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 483). Wird aus Tetrachloranthranilsäure und Chloressigsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat in geringer Ausbeute und unreiner Form erhalten (O., N.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 198° (korr.) (O., N.), 198° (Zers.) (BASF). — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3337); bei Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-indoxyl (Syst. No. 3113) und 1-Acetyl-4.5.6.7-tetrachlor-3-acetoxy-indol (Syst. No. 3113) (O., N.).

CO_2H; $Cl\cdot$, $Cl\cdot$; $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; $\cdot Cl$; Cl

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-tetrachloranthranilsäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_4O_2N_2Cl_4 = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$ *(S. 369)*. *B.* {Aus Tetrachloranthranilsäure-formalid .... (V., B., *B.* **42**, 3552}; vgl. BASF, D. R. P. 220839; *C.* **1910** I, 1564; *Frdl.* **10**, 339; ORNDORFF, NICHOLS, *Am.* **48**, 482). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser). F: 176° (unkorr.) (O., N.), 178° (BASF). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Aceton, weniger in Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther (O., N.).

3 - Brom - 2 - amino - benzoesäure, 3 - Brom - anthranilsäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 369)*. Krystalle (aus Benzol). F: 178° (KOOPAL, *R.* **34**, 149).

4 - Brom - 2 - amino - benzoesäure, 4 - Brom - anthranilsäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 369)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-2-nitro-benzoesäure mit Zinn und Salzsäure (ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2079). Durch Verseifen der N-Acetylverbindung (S. 551) mit siedender verdünnter Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH,

A. **388**, 35). Die Lösung in wenig überschüssiger Sodalösung liefert beim Schütteln mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat hauptsächlich 4-Brom-2-methylamino-benzoesäure (E., F.).

4-Brom-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-4-brom-anthranilsäure $C_8H_8O_2NBr = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel; Reinigung über das Nitrosamin (s. u.): ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2079. — Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Eisessig.

4-Brom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-4-brom-anthranilsäure $C_9H_8O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Brom-2-acetamino-toluol mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 80° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

5-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-anthranilsäure und Chloressigsäure in siedender sodaalkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 36). — Gelbliches krystallinisches Pulver. F: 236° (unscharf). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in N(oder O)-Acetyl-6-brom-indoxyl (Syst. No. 3113) über.

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ rechts, Br unten]

N-Methyl-5-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_4NBr = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-4-brom-anthranilsäure und Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung (ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2079). — Prismen (aus Wasser). F: 188°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 1-Methyl-6-brom-3-acetoxy-indol (Syst. No. 3113).

4-Brom-2-methylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-methyl-4-brom-anthranilsäure $C_8H_7O_3N_2Br = CH_3 \cdot N(NO) \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eingießen einer sodaalkalischen Lösung von N-Methyl-4-brom-anthranilsäure und 1 Mol Natriumnitrit in verd. Salzsäure (ETTINGER, FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2079). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. — Liefert beim Behandeln mit einer heißen Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure N-Methyl-4-brom-anthranilsäure.

5-Brom-2-amino-benzoesäure, 5-Brom-anthranilsäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 370)*. *B.* {Bei der Einw. von Brom auf Anthranilsäure .... (WHEELER, *Am. Soc.* **31**, 566}; vgl. FUCHS, *M.* **36**, 140; WHEELER, OATES, *Am. Soc.* **32**, 771). Durch Verseifen von 5-Brom-anthranilsäuremethylester (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 608). — F: 221° (FU.), 221° (Zers.) (FR.). — Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid oder bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig die Verbindung $C_6H_3Br\langle{}^{CO \cdot O}_{N = C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279) und N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure (WH., O.). — $AgC_7H_5O_2NBr$. Weißer Niederschlag (WH., O.). — $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + 4H_2O$. Zersetzt sich bei ca. 170°, bevor das Krystallwasser restlos abgegeben ist (WH., O.).

5-Brom-2-amino-benzoesäuremethylester, 5-Brom-anthranilsäuremethylester $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von wasserfreiem Chloral auf geschmolzenen Anthranilsäuremethylester und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Brom in Eisessig bei 10—15° (FREUNDLER, *Bl.* [4] **9**, 607). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). F: 74°. Schwer löslich in kaltem Methanol, unlöslich in Wasser.

5-Brom-2-amino-benzoesäureäthylester, 5-Brom-anthranilsäureäthylester $C_9H_{10}O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der 5-Brom-anthranilsäure mit überschüssigem Äthyljodid (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* **32**, 772). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 187°.

5-Brom-2-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-5-brom-anthranilsäure $C_9H_{10}O_2NBr = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Brom-dimethylanilin mit überschüssigem Formaldehyd in salzsaurer Lösung an der Luft oder im Einschlußrohr in einer Kohlensäure-Atmosphäre auf 100° (v. BRAUN, *B.* **49**, 696; vgl. v. B., KRUBER, *B.* **46**, 3467). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Kalk entsteht 4-Brom-dimethylanilin. — **Hydrochlorid.** Zerfließt an der Luft schnell. — $2C_9H_{10}O_2NBr + 2HCl + PtCl_4$. F: 215°.

5-Brom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure, N-[Anthrachinonyl-(1)]-5-brom-anthranilsäure $C_{21}H_{12}O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-anthranilsäure und 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kaliumacetat, Kupfer

und Kupferacetat in Amylalkohol bei 160° (ULLMANN, D. R. P. 238106; *C.* 1911 II, 1082; *Frdl.* 10, 605). — Violettes Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Alkohol und Benzol, löslich in Pyridin mit violetter Farbe.

5-Brom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure $C_9H_8O_3NBr$ $= CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$ *(S. 370)*. *B.* Aus der Verbindung $C_6H_3Br<\begin{smallmatrix}CO\cdot O\\ N=\dot{C}\cdot CH_3\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) durch Einw. von heißem Wasser (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 27, 1480).

4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel *(S. 371)*. *B.* Aus 5-Brom-anthranilsäure und Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 34). — F: 227—228° (Zers.) (F., B., D.). — Liefert bei Einw. von 1 Mol Chlor in Eisessig 6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 226689; *C.* 1910 II, 1257; *Frdl.* 10, 351). Liefert durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen des Reaktionsproduktes und folgende Oxydation durch Luftsauerstoff 5.5′-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) (F., B., D.).

[Formel: CO_2H; $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br·]

6-Brom-2-amino-benzoesäure, 6-Brom-anthranilsäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit siedender 10%iger Natronlauge in geringem Überschuß (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 31). — Krystalle. F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin.

6-Brom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-6-brom-anthranilsäure $C_9H_8O_3NBr$ $= CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 6-Brom-2-acetamino-toluol mit der berechneten Menge Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 80° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 30). — Nadeln. F: 224°. Kaum löslich in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Äther. — Ist gegen siedende verdünnte Mineralsäuren beständig. Beim Kochen mit starker Schwefelsäure findet neben der Verseifung Bildung von 3-Brom-anilin statt.

3-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 6-Brom-anthranilsäure mit der 4-fachen Menge Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 31). — Krystalle (aus Alkohol). — Gibt bei mehrstündigem Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat, Verseifen des Reaktionsproduktes mit siedender Natronlauge und folgender Oxydation mit Luftsauerstoff 4.4′-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599).

[Formel: CO_2H; Br·; $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Chlor auf 4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) in Eisessig (BASF, D. R. P. 226689; *C.* 1910 II, 1257; *Frdl.* 10, 352). — F: 238°.

[Formel: CO_2H; $\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$; Br·; ·Cl]

6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4NClBr = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2ClBr\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern von 6-Chlor-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Methanol (BASF, D. R. P. 226689; *C.* 1910 II, 1257; *Frdl.* 10, 352). — F: 81—83°. Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat in Methanol bei 70° 7-Chlor-5-brom-indoxyl-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 3337).

3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dibrom-anthranilsäure $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$ *(S. 371)*. *B.* Durch Einleiten von Bromdampf in eine Lösung von Anthranilsäure in verd. Salzsäure (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* 44, 426). {Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid .... (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 36; FRIE., LA.}; vgl. LESSER, WEISS, *B.* 46, 3940). Reinigung über das Ammoniumsalz: U., K. — Nadeln (aus Eisessig). F: 235—235,5° (korr.) (U., K.). Löslich in konz. Salzsäure (U., K.). — Bleibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure unverändert (U., K.). Einw. von Chlor in Eisessig (SUDBOROUGH, LAKKUMALANI, *Soc.* 111, 50). 3.5-Dibrom-anthranilsäure bezw. ihr Ammoniumsalz liefert bei Einw. von Bromwasser 2.4.6-Tribrom-anilin (U., K.; S., L.). Gibt beim Erwärmen mit Formaldehyd-Lösung auf 60—70° [3.5-Dibrom-anthranilsäure]-formalid $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}NH\cdot CH_2\\ CO\cdot \dot{O}\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4278) (BASF, D. R. P. 220839; *C.* 1910 I, 1564; *Frdl.* 10, 337). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man die Verbindung $C_6H_2Br_2<\begin{smallmatrix}N=C\cdot CH_3\\ CO\cdot \dot{O}\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4279) (WHEELER, OATES, *Am. Soc.*

32, 773; L., W.). 3.5-Dibrom-anthranilsäure liefert beim Behandeln mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pottasche-Lösung oder besser in Pyridin die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4383) (U., K., *B.* 44, 430). — $AgC_7H_4O_2NBr_2$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 270° (WH., O.).

3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäuremethylester, 3.5-Dibrom-anthranilsäuremethylester $C_8H_7O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine Lösung von Anthranilsäuremethylester in Eisessig + konz. Salzsäure (FREUNDLER, *Bl.* [4] 9, 607). — Nadeln. F: 84°. Löslich in Alkohol.

3.5-Dibrom-2-amino-benzoesäureäthylester, 3.5-Dibrom-anthranilsäureäthylester $C_9H_9O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der 3.5-Dibrom-anthranilsäure mit überschüssigem Äthyljodid (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* 32, 773). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

3.5-Dibrom-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester, N-[Anthrachinonyl-(1)]-3.5-dibrom-anthranilsäuremethylester $C_{22}H_{13}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-anthranilsäuremethylester und 1-Chlor-anthrachinon (BASF, D. R. P. 246966; *C.* 1912 I, 1937; *Frdl.* 10, 725). — Liefert beim Behandeln mit $Na_2S_2O_4$ und verd. Natronlauge und Einleiten von Luft in die Reaktionslösung 5.7-Dibrom-3.4-phthalyl-acridon (Syst. No. 3237).

3.5-Dibrom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure $C_9H_7O_3NBr_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$ (*S. 372*). *B.* Aus der Verbindung $C_6H_2Br_2\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N{=}C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279) durch kurzes Kochen mit $1^0/_0$iger Natronlauge oder längeres Kochen mit Eisessig (WHEELER, OATES, *Am. Soc.* 32, 773). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol + Benzol). F: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Toluol.

4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_7O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 372*). *B.* Durch Verseifen von 4.6-Dibrom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) mit siedender verdünnter Natronlauge (BASF, D. R. P. 220839; *C.* 1910 I, 1564; *Frdl.* 10, 338). Entsteht in geringer Menge aus 2.3.5-Tribrom-benzoesäure und Glykokoll in Gegenwart von Kupfer (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* 44, 429). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245° bis 248° (Zers.) (BASF). — Liefert bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat, Verseifen des Reaktionsproduktes mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und folgender Oxydation durch Luftsauerstoff 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo (Syst. No. 3599) (U., K.).

3.5-Dibrom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.5-dibrom-anthranilsäure, 4.6-Dibrom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) $C_9H_6O_2N_2Br_2 = NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von [3.5-Dibrom-anthranilsäure]-formalid $C_6H_2Br_2\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH\cdot CH_2}{CO\cdot O}$ (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung bei 30—40° (BASF, D. R. P. 220839; *C.* 1910 I, 1564; *Frdl.* 10, 338). — Prismen (aus Alkohol). F: 185—190° (Zers.).

4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester $C_{11}H_{11}O_4NBr_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Methanol unter Zusatz von konz. Schwefelsäure (ULLMANN, KOPETSCHNI, *B.* 44, 429). — Nadeln. F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dibrom-anthranilsäure $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO_2H$ (*S. 372*). *B.* Durch Behandeln von 4.5-Dibrom-phthalimid (Syst. No. 3220) mit Natriumhypochlorit und Natronlauge (LESSER, WEISS, *B.* 46, 3943). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 228—229° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Diazotierte 4.5-Dibrom-anthranilsäure gibt beim Kochen mit absol. Alkohol 3.4-Dibrom-benzoesäure, beim Kochen mit Wasser oder verd. Schwefelsäure geringe Mengen 4.5-Dibrom-salicylsäure. Bei der Einw. von siedendem Acetanhydrid auf 4.5-Dibrom-anthranilsäure erhält man die Verbindung $C_6H_2Br_2\lt\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot O}{N{=}C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4279). — Silbersalz. Amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 3{,}5H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3.6-Dichlor-4.5-dibrom-2-amino-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-anthranilsäure $C_7H_3O_2NCl_2Br_2 = H_2N\cdot C_6Cl_2Br_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 3.6-Dichlor-4.5-dibrom-phthalimid (Syst. No. 3220) mit Natriumhypochlorit und Natronlauge (LESSER,

WEISS, *B.* **46**, 3945). — Nadeln (aus Eisessig). F: 193—194° (Zers.). — Läßt sich nicht diazotieren. Liefert mit siedendem Acetanhydrid die Verbindung $C_6Cl_2Br_2<\begin{matrix}CO\cdot O\\N=\overset{|}{C}\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279). — $Ba(C_7H_3O_2NCl_2Br_2)_2 + 3,5\,H_2O$. Stäbchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

x.x.x-Tribrom-2-amino-benzoesäure, x.x.x-Tribrom-anthranilsäure $C_7H_4O_2NBr_3 = H_2N\cdot C_6HBr_3\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht zuweilen bei raschem Erwärmen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit überschüssigem Brom in Eisessig auf ca. 120—125° (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3941). — Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246° (Zers.). Sehr wenig löslich in Benzol, schwer in Xylol, ziemlich leicht in Eisessig, leichter in Alkohol. — Läßt sich nicht diazotieren. Gibt beim Erwärmen mit Ammoniak eine rote unlösliche Verbindung. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid x.x.x-Tribrom-anthranil (Syst. No. 4195). — $Ba(C_7H_3O_2NBr_3)_2 + 4\,H_2O$. Schuppen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3.4.5.6-Tetrabrom-2-amino-benzoesäure, Tetrabromanthranilsäure $C_7H_3O_2NBr_4 = H_2N\cdot C_6Br_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von Tetrabromphthalimid (Syst. No. 3220) mit Kaliumhypochlorit und Kalilauge (LESSER, WEISS, *B.* **46**, 3942). — Nadeln (aus Eisessig oder Essigsäure). F: 204—205°. Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Alkohol, löslich in Xylol, Eisessig und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid die Verbindung $C_6Br_4<\begin{matrix}CO\cdot O\\N=\overset{|}{C}\cdot CH_3\end{matrix}$ (Syst. No. 4279). — **Silbersalz.** Weißer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba(C_7H_2O_2NBr_4)_2 + 3,5\,H_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

4-Jod-2-amino-benzoesäure, 4-Jod-anthranilsäure $C_7H_6O_2NI = H_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Jod-2-nitro-benzoesäure mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 449). — Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 208°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr wenig in Wasser. — Die Lösung in verd. Kalilauge liefert bei Einw. von Jod 4.5-Dijod-anthranilsäure. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in alkoh. Kalilauge 4-Jod-2-methylamino-benzoesäure; reagiert analog mit Äthyljodid.

4-Jod-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-4-jod-anthranilsäure $C_8H_8O_2NI = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-anthranilsäure mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 450). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in siedendem Wasser.

4-Jod-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-4-jod-anthranilsäure $C_9H_{10}O_2NI = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Jod-anthranilsäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 449). — Platten (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser.

5-Jod-2-amino-benzoesäure, 5-Jod-anthranilsäure $C_7H_6O_2NI = H_2N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$ (*S. 373*). *B.* Durch Einw. von Jod auf eine wäßr. Lösung von anthranilsaurem Kalium (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 403). Aus dem Anhydrid der 5-Hydroxymercuri-anthranilsäure $O\cdot Hg\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO$ (Syst. No. 2355) durch Behandeln mit Jod und Kaliumjodid in Wasser (SCHOELLER, HUETER, *B.* **47**, 1938). — Blaßgelbe Nadeln oder farblose Prismen (aus Alkohol). F: 210,5° (Zers.) (SCH., H.), 210° (Zers.) (W., J.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, sehr wenig in Petroläther (SCH., H.). — Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Jod in wäßr. Lösung 2.4.6-Trijod-anilin (W., J.). Die Lösung in verd. Salzsäure gibt bei Einw. von Jodmonochlorid 3.5-Dijod-anthranilsäure und sehr geringe Mengen 2.4.6-Trijod-anilin (W., J.). Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Äthyljodid in verd. Alkohol entsteht das N-Äthylderivat (W., J.).

5-Jod-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-5-jod-anthranilsäure $C_9H_{10}O_2NI = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 5-jod-anthranilsaurem Kalium mit Äthyljodid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 403). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (Zers.). Leicht löslich in Äther, heißem Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

3.5-Dijod-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dijod-anthranilsäure $C_7H_5O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Jodmonochlorid auf Anthranilsäure oder 5-Jod-anthranilsäure in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 405). — Prismen

(aus Alkohol). F: 230—232°. Sehr leicht löslich in Äther, schwer in heißem Benzol, unlöslich in siedendem Wasser. — Beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol entsteht 3.5-Dijod-anthranilsäureäthylester. — Fällungen mit Metallsalzen: W., J., *Am.* **43**, 407. — Ammoniumsalz. Krystalle. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Dissoziiert beim Erhitzen oder beim Trocknen über Calciumchlorid. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in heißem, ziemlich leicht in kaltem Wasser.

3.5-Dijod-2-amino-benzoesäureäthylester, 3.5-Dijod-anthranilsäureäthylester $C_9H_9O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf eine heiße Lösung des Kaliumsalzes der 3.5-Dijod-anthranilsäure in Alkohol (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 409); in besserer Ausbeute beim Eindampfen einer Lösung von 3.5-Dijod-anthranilsäure-chlorid in Alkohol + Benzol (W., J.). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. — Reagiert mit Äthyljodid auch bei längerer Einw. nicht.

3.5-Dijod-2-amino-benzoylchlorid, 3.5-Dijod-anthranilsäure-chlorid $C_7H_4ONClI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO\cdot Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3.5-Dijod-anthranilsäure in Benzol bei Zimmertemperatur (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 408). — Wurde nicht rein erhalten. — Verhalten beim Umkrystallisieren aus Äther und Benzol: W., J. Die Lösung in Benzol liefert bei Einw. von KHS unter Kühlung 3.5-Dijod-2-amino-thiobenzoesäure (S. 558).

3.5-Dijod-2-amino-benzamid, 3.5-Dijod-anthranilsäure-amid $C_7H_6ON_2I_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-amino-benzoylchlorid und Ammoniumcarbonat in Benzol (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 408). — Nadeln. Zersetzt sich von 230° an, F: 238—239°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Eisessig und Wasser; unlöslich in verd. Natronlauge.

[3.5-Dijod-2-amino-benzoesäure]-anilid, [3.5-Dijod-anthranilsäure]-anilid $C_{13}H_{10}ON_2I_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von heißem Anilin auf 3.5.3'.5'-Tetrajod-2.2'-diamino-dibenzoyl-disulfid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 411). — Prismen. Färbt sich bei ca. 200° braun; F: ca. 224°. Fast unlöslich in heißem Alkohol und Wasser; unlöslich in 10%iger Natronlauge.

4.5-Dijod-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dijod-anthranilsäure $C_7H_5O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Jod auf 4-Jod-anthranilsäure in verd. Kalilauge (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 450). — Krystalle (aus verd. Ammoniak durch Salzsäure gefällt). Spaltet oberhalb 200° Jod ab, zersetzt sich bei 210—220°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, fast unlöslich in heißem Wasser. — Reagiert mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge nur teilweise unter Bildung von 4.5-Dijod-anthranilsäureäthylester, ebenso entstehen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße alkoholische Lösung nur geringe Mengen des Äthylesters; beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure tritt keine Veresterung ein. — Ammoniumsalz. Prismen.

4.5-Dijod-2-amino-benzoesäureäthylester, 4.5-Dijod-anthranilsäureäthylester $C_9H_9O_2NI_2 = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine heiße alkoholische Lösung von 4.5-Dijod-anthranilsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 452), in etwas besserer Ausbeute bei Einw. von Äthyljodid auf 4.5-Dijod-anthranilsäure in alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (W., J.). — Prismen (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser.

N-Carboxymethyl-5-nitroso-anthranilsäure, 4-Nitroso-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_5N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(NO)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Chinon-carboxymethylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2) $HO_2C\cdot CH_2\cdot N{:}C_6H_3({:}N\cdot OH)\cdot CO_2H$, Ergw. Bd. X, S. 391.

4-Nitro-2-amino-benzoesäure, 4-Nitro-anthranilsäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 374)*. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Äthyljodid in Alkohol erhält man 4-Nitro-anthranilsäureäthylester und N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 444).

4-Nitro-2-amino-benzoesäuremethylester, 4-Nitro-anthranilsäuremethylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 374)*. Verwendung zur Herstellung eines gelben Azofarbstoffs: Höchster Farbw., D. R. P. 291892; *C.* **1916** I, 1210; *Frdl.* **12**, 375.

4-Nitro-2-amino-benzoesäureäthylester, 4-Nitro-anthranilsäureäthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 374)*. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 444). Neben N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure in 1 Mol alkoh. Kalilauge

mit Äthyljodid (W., J.). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 100°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Äther.

4-Nitro-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure $C_9H_{10}O_4N_2$ = $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 374)*. *B.* Neben 4-Nitro-anthranilsäureäthylester beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure in 1 Mol alkoh. Kalilauge mit Äthyljodid (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 444).

4-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure $C_9H_8O_5N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 374)*. *B.* {Bei der Oxydation von ...... (WHEELER, BARNES, *Am.* **20**, 219)}; vgl. WH., JOHNS, *Am.* **44**, 443).

5-Nitro-2-amino-benzoesäure, 5-Nitro-anthranilsäure $C_7H_6O_4N_2$ = $H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 375)*. *B.* Durch Erhitzen von 6-Fluor-3-nitro-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 335). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 278° (Zers., korr.) (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2066), 265° (Zers.) (SL.). Bei 18° lösen 1 l Wasser 1 g, Eisessig 3 g, Äther 7 g, Essigester 7,5 g, Alkohol 14 g (B., Sc.). — Ammoniumsalz und Natriumsalz sind orangebraun und mäßig löslich in heißem Wasser (B., Sc.).

5-Nitro-2-amino-benzoesäuremethylester, 5-Nitro-anthranilsäuremethylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-2-amino-anthranilsäure mit Dimethylsulfat oder mit Methanol und Salzsäure (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* **41**, 2066). Aus 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäuremethylester beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen der unverdünnten Substanz (B., S., *Am. Soc.* **41**, 2064). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist unzersetzt sublimierbar. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-dimethylamid, 5-Nitro-anthranilsäure-dimethylamid $C_9H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Dimethylamin auf das entsprechende Nitroisatosäureanhydrid $O_2N \cdot C_6H_3 <^{CO \cdot O}_{NH \cdot CO}$ (Syst. No. 4298) (BAYER & Co., D. R. P. 309951; *C.* **1919** II, 179; *Frdl.* **13**, 489). — F: 213—214°. — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-methylanilid, 5-Nitro-anthranilsäure-methylanilid $C_{14}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 183—184° (BAYER & Co., D. R. P. 309951; *C.* **1919** II, 179; *Frdl.* **13**, 489). — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-äthylanilid, 5-Nitro-anthranilsäure-äthylanilid $C_{15}H_{15}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 144—145° (BAYER & Co., D. R. P. 309951; *C.* **1919** II, 179; *Frdl.* **13**, 489). — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

5-Nitro-2-amino-benzoesäure-[äthyl-o-toluidid], 5-Nitro-anthranilsäure-[äthyl-o-toluidid] $C_{16}H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 147—148° (BAYER & Co., D. R. P. 309951; *C.* **1919** II, 179; *Frdl.* **13**, 489).

5-Nitro-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure, N-[Anthrachinonyl-(1)]-5-nitro-anthranilsäure $C_{21}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit einer siedenden Lösung von Natriummethylat in Alkohol (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 15). — Orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). F: ca. 340°. Leicht löslich in siedendem Pyridin; in der Siedehitze unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol; 1 Tl. löst sich in 150 Tln. siedendem Nitrobenzol. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner, in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe.

5-Nitro-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäuremethylester, N-[Anthrachinonyl-(1)]-5-nitro-anthranilsäuremethylester $C_{22}H_{14}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Amino-anthrachinon und 6-Chlor-3-nitro-benzoesäuremethylester mit wasserfreiem Kaliumacetat in Gegenwart von Kupferacetat in Naphthalin (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 14). — Ziegelrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 310° (korr.). Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig und Ligroin. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit smaragdgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Braun umschlägt.

5-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure $C_9H_8O_5N_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 378)*. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,49—1,50)

auf N-Acetyl-anthranilsäure (BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* 97, 1502; BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* 41, 2065) unterhalb 5° (Bo., Sc.). — F: 218° (korr.) (Bo., Sc.). — Das Kupfersalz ist grün, Silbersalz, Calciumsalz, Bariumsalz und Bleisalz sind hellgelb, das Eisensalz ist braun und amorph (Bo., Sc.).

5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 378)*. Schwach grünlichgelbe Tafeln (aus absol. Aceton). Zersetzt sich bei 256° bis 258° (korr.), ein Präparat verkohlte ohne zu schmelzen bei 286—295° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* 41, 2063). Löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäuremethylester $C_9H_8O_7N_4 = O_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 2-Ureido-benzoesäuremethylester mit Salpetersäure (D: 1,5) bei —5° bis —10° (BOGERT, SCATCHARD, *Am. Soc.* 41, 2064). — Blaßgrünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). Die frisch aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung zersetzt sich bei 184—185° (korr.) unter Bildung gelber, bei 217—233° (korr.) schmelzender Krystalle. Die getrocknete Verbindung verpufft bei ca. 180—185° (korr.) unter Bildung von 5-Nitro-anthranilsäuremethylester und anderen Produkten. Unlöslich in Chloroform, Aceton und kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin und Benzol, löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig, Essigester und Toluol. — Gibt beim Kochen mit Wasser 5-Nitro-anthranilsäuremethylester. Einw. von konz. Natronlauge oder Schwefelsäure: B., S. Liefert beim Erhitzen mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 100° 6-Nitro-2.4-dioxy-chinazolin (Syst. No. 3591) (B., S., *Am. Soc.* 41, 2058, 2065).

4-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_9H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von Phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,41) bei 15—20° (VORLÄNDER, ERNST, *Ph. Ch.* 93, 521; HARTMANN, Dissertation [Halle 1914], S. 41). — $C_9H_8O_6N_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 226—227° (Zers.), sintert bei 212° unter Dunkelfärbung (H.). Löslich in Eisessig, Alkohol und Essigester, unlöslich in Petroläther, Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Ammoniak, Sodalösung und Kalilauge, unlöslich in verd. Säuren (H.). Rhythmische Krystallisation aus wäßr. Lösung: V., E. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, in rauchender Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (H.).

[Formel: CO_2H; $O_2N\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$]

4-Nitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen der Natriumsalze der Anthranilsäure und 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure mit Natriumdicarbonat und Kupferpulver in Amylalkohol (PURGOTTI, *G.* 44 I, 388). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: ca. 300°. Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Essigsäure.

[Formel: CO_2H CO_2H; $O_2N\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4$]

6-Nitro-2-amino-benzoesäure, 6-Nitro-anthranilsäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 378)*. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\cdot CO\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit Wasser, Natronlauge oder Barytwasser (CURTIUS, SEMPER, *B.* 43, 1168). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 184°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3-Nitro-anilin.

6-Nitro-2-amino-benzoesäure-anilid, 6-Nitro-anthranilsäure-anilid $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol Anilin auf das entsprechende Nitroisatosäureanhydrid (CURTIUS, SEMPER, *B.* 46, 1170). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 137°.

6-Nitro-2-carbäthoxyamino-benzoesäure, N-Carbäthoxy-6-nitro-anthranilsäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids mit absol. Alkohol (CURTIUS, SEMPER, *B.* 46, 1169). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 187°. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 6-Nitro-2-amino-benzoesäure.

3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dinitro-anthranilsäure $C_7H_5O_6N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 379)*. *B.* Durch Behandeln von 2.3.5-Trinitro-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 24 I, 894). Durch Oxydation von 3.6.8-Trinitro-2-oxy-chinolin oder 6.8-Dinitro-2-oxy-chinolin mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung (KAUFMANN, DE PETHERD, *B.* 50, 341). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 268° (KA., DE P.). — $NH_4C_7H_4O_6N_3 + H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser) (KÖ., C.).

3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_8H_7O_6N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 380)*. *B.* Durch Oxydation von 3.6.8-Trinitro-1-methyl-chinolon-(2) (Syst. No. 3184) mit heißer Kaliumpermanganat-Lösung (KAUFMANN, DE PETHERD, *B.* 50, 342). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 228—229°. — Gibt beim Erhitzen mit Sodalösung Methylamin und 3.5-Dinitro-salicylsäure.

3.5 - Dinitro - 2 - methylamino - benzonitril, N - Methyl - 3.5 - dinitro - anthranilsäurenitril $C_8H_6O_4N_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CN$ *(S. 380)*. *B.* Aus Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäurenitril durch Behandeln mit alkoh. Methylamin-Lösung (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339).

3.5-Dinitro-2-α-naphthylamino-benzoesäure, N-α-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_{17}H_{11}O_6N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 381)*. Schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von COHN (*M.* 22, 393) bei 151° (SIMONIS, LOTH, Priv.-Mitt.).

3.5-Dinitro-2-β-naphthylamino-benzoesäure, N-β-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure $C_{17}H_{11}O_6N_3 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 381)*. Schmilzt in Übereinstimmung mit der Angabe von COHN (*M.* 22, 395) bei 241° (SIMONIS, LOTH, Priv.-Mitt.).

4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_8N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 383)*. Die Angaben von COHN (*M.* 22, 396) über den Schmelzpunkt und die Löslichkeit in Wasser sind zu streichen (SIMONIS, LOTH, Priv.-Mitt.). — F: 252°. Schwer löslich in heißem Wasser.

CO₂H CO₂H / ⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO₂ / NO₂

Derivate der Monothioanthranilsäure.

3.5-Dijod-2-amino-thiobenzoesäure, 3.5-Dijod-thioanthranilsäure $C_7H_5ONI_2S = H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO\cdot SH$. *B.* Durch Einw. einer Lösung von 3.5-Dijod-anthranilsäure-chlorid in Benzol auf eine alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung unter Kühlung (WHEELER, JOHNS, *Am.* 43, 410). — Rotes krystallinisches Pulver (aus alkal. Lösung durch Salzsäure). F: 116° (Zers.). Die frisch bereitete Verbindung ist leicht löslich in Chloroform und Benzol sowie in verd. Ammoniak und verd. Natronlauge. — Beim Erwärmen auf 80°, beim Erhitzen in Chloroform oder anderen Lösungsmitteln oder bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Jodlösung auf das Kaliumsalz entsteht 3.5.3'.5'-Tetrajod-2.2'-diamino-dibenzoyldisulfid.

3.5.3'.5'-Tetrajod-2.2'-diamino-dibenzoyldisulfid $C_{14}H_8O_2N_2I_4S_2 = [H_2N\cdot C_6H_2I_2\cdot CO\cdot S-]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelber Niederschlag (WHEELER, JOHNS, *Am.* 43, 411). — Zersetzt sich bei 202°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von heißem Anilin 3.5-Dijod-anthranilsäure-anilid.

3-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

3 - Amino - benzoesäure, m - Amino - benzoesäure $C_7H_7O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 383)*. F: 174,4° (FLASCHNER, RANKIN, *M.* 31, 40). Zustandsdiagramm des Systems mit Wasser: F., R. Ausfällung von m-Amino-benzoesäure aus der Lösung ihres Natriumsalzes durch Essigsäure verschiedener Konzentration: MICHAELIS, DAVIDSOHN, *Bio. Z.* 30, 148. {Die alkoh. Lösung .... zeigt .... Phosphorescenz .... *C.* 1909 II, 959, 1618}; DE KOWALSKI, DE DZIERZBICKI, *C. r.* 152, 84). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 35°: WIGHTMAN, JONES, *Am.* 46, 344. Zur Dissoziation in alkoh. Lösung vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* 88, 284. — Addiert bei —75° 3 Mol HCl (v. KORCZYŃSKI, *B.* 43, 1823). Bei der Umsetzung des Natriumsalzes mit 4-Nitro-benzylbromid in verd. Alkohol entsteht eine bei 201° schmelzende gelbe Verbindung (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1735; vgl. LYMAN, REID, *Am. Soc.* 39, 705). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Sodalösung, anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur 3-Benzamino-benzoesäure, außerdem entsteht in wechselnder Ausbeute ein krystallines Produkt (vielleicht Benzoesäure-[3-benzamino-benzoesäure]-anhydrid), das beim Kochen mit verd. Natronlauge oder bei Einw. von viel kaltem Aceton teilweise in 3-Benzamino-benzoesäure übergeht (HELLER, *B.* 46, 3982). Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin hauptsächlich 3-Benzamino-benzoesäure; daneben entsteht eine hochschmelzende, alkalilösliche Verbindung $C_{28}H_{27}O_6N_3$ (HELLER, TISCHNER, *B.* 43, 2578). Beim Erhitzen mit Benzolsulfinsäure auf 170—190° erhält man 2-Amino-thioxanthon, mit p-Toluolsulfinsäure unter gleichen Bedingungen geringe Mengen 7-Amino-2-methyl-thioxanthon (CHRISTOPHER, SMILES, *Soc.* 99, 2048). — $NH_4C_7H_6O_2N$. Gelbliche Krystallmasse (McMASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* 37, 2187). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Pyridin, löslich in Essigsäure und Essigester. Gibt an feuchter Luft langsam Ammoniak ab. — $2C_7H_7O_2N+H_2SO_4$ (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 43, 208). — $2C_7H_7O_2N+2HCl+SnCl_2$. Nadeln. F: 240° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 73). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Toluol, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung liefert bei der Oxydation mit Chlor das nachfolgende Salz und ein chlorhaltiges und zinnfreies Produkt (gelbe Krystalle, färbt sich bei 220—230° dunkel).

— $2C_7H_7O_2N + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. F: 193° (D.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Verbindung des Kaliumsalzes mit 1.3.5-Trinitro-benzol $KC_7H_6O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrotbraune Nadeln. F: ca. 118—119° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 786). — Verbindung mit 2-Amino-phenol $C_7H_7O_2N + C_6H_7ON$. Rote Prismen. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen (SUIDA, *J. pr.* [2] 83, 235).

Funktionelle Derivate der 3-Amino-benzoesäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

3-Amino-benzoesäureäthylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 389)*. *B.* Durch Einleiten von Wasserstoff in ein Gemisch von 3-Nitro-benzoesäureäthylester, Nickelformiat und wasserfreiem Natriumsulfat bei 160° (WIMMER, D. R. P. 271985; *C.* 1914 I, 1384; *Frdl.* 11, 109). — Liefert mit Carbäthoxysalicylsäurechlorid in Pyridin unter Kühlung die Verbindung $C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CO-}\rangle N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4298) (EINHORN, v. BAGH, *B.* 43, 334). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. F: 84—85° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 786).

S. 389, Zeile 23 v. o. statt „$C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$“ lies: „$2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$“.

3-Amino-benzamid $C_7H_8ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 390)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzamid mit Ferrosulfat in siedendem verdünntem Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1438). — Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 79—80°. Die wasserfreie Verbindung krystallisiert aus Benzol in Nadeln und schmilzt bei 113—114° (korr.). Schwer löslich in kaltem Chloroform und Benzol.

3-Amino-benzoesäure-[3-nitro-anilid] $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] mit Natriumhydrosulfid in heißem 90%igem Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 247818; *C.* 1912 II, 163; *Frdl.* 11, 157). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Solventnaphtha). F: 183°.

3-Amino-benzoesäure-diphenylamid $C_{19}H_{16}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion des nicht näher beschriebenen 3-Nitro-benzoesäure-diphenylamids (BAYER & Co., D. R. P. 269213; *C.* 1914 I, 509; *Frdl.* 11, 386). — Überführung in einen Azofarbstoff: B. & Co.

3-Amino-benzoesäure-[β-(3-amino-benzoyloxy)-äthylamid] $C_{16}H_{17}O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 3-Nitro-benzoesäure-[β-(3-nitro-benzoyloxy)-äthylamid] mit der berechneten Menge Zinn und Salzsäure (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* 51, 1659). — Gelbes amorphes Harz. — $C_{16}H_{17}O_3N_3 + 2HCl$. Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 232°.

[3-Amino-benzoyl]-harnstoff $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 390)*. *B.* Durch Reduktion von [3-Nitro-benzoyl]-harnstoff mit Ferrosulfat in wäßrig-alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 1438). — Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 210° (unter Gasentwicklung). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

3-Amino-benzoesäure-[3-amino-anilid], N-[3-Amino-benzoyl]-m-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ *(S. 390)*. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* 1910 I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433, 239088; *C.* 1911 II, 1286; *Frdl.* 10, 878.

3-Amino-benzoesäure-[4-amino-anilid], N-[3-Amino-benzoyl]-p-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-anilid] (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* 1910 I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

3-Amino-benzoesäure-[5-amino-2-methyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[5-nitro-2-methyl-anilid] (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* 1910 I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Bräunliches krystallines Pulver (aus Methanol). F: 177°.

2. Derivate der 3-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

3-Methylamino-benzoesäure $C_8H_9O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 391)*. *B.* Bei mehrstündiger Einw. von alkoh. Salzsäure auf 3-Methylnitrosamino-benzoesäure (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 43, 210). — Blättchen (aus Petroläther). Schmilzt im Gegensatz zu der Angabe

von CUMMING (*C.* 1906 II, 1007) bei 127° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Chloroform und Benzol. — Die wäßr. Lösung färbt sich beim Eindampfen an der Luft dunkelrot. — $C_8H_9O_2N + HCl$. Rosa Blättchen (aus Alkohol). F: 244°.

3-Methylamino-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei ca. 2-wöchigem Aufbewahren von 3-Methylnitrosamino-benzoesäure mit alkoh. Salzsäure unter Ausschluß von Feuchtigkeit (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 43, 209). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 137° (korr.).

3-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäure, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus je 1 Mol 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und 3-Amino-benzoesäure bei Gegenwart von Calciumcarbonat in siedendem verdünntem Alkohol (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 208). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig und Phenol). Bleibt beim Erhitzen auf 225° unverändert. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Unlöslich in Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit siedender Natriumsulfid-Lösung 4'(oder 2')-Nitro-2'(oder 4')-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2'.4'-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3). — Löst sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelroter, in konz. Salpetersäure mit hellgelber, in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe. — $NaC_{13}H_8O_6N_3 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). — Über weitere Salze vgl. L.

$$O_2N \cdot \langle \rangle(NO_2) \cdot NH \cdot \langle \rangle(CO_2H)$$

3-Pikrylamino-benzoesäure, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 393)*. *B.* {Aus 3-Amino-benzoesäure .... (WEDEKIND, *B.* 33, 431}; vgl. CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 304). — Hellgelbe Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234°. Leicht löslich in Essigsäure und Aceton, löslich in Methanol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther. 100 cm³ der gesättigten alkoholischen Lösung enthalten bei 50° 1,20 g. — $NaC_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Rote, hygroskopische Tafeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser oder verd. Alkohol leicht hydrolysiert. — $KC_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Rote Nadeln. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Wasser. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert. — $KC_{13}H_7O_8N_4$. Blaßgelbe Krystalle. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser mit orangegelber Farbe. Wird durch siedendes Wasser kaum hydrolysiert. — Saures Guanidinsalz $2C_{13}H_8O_8N_4 + CH_5N_3$. F: 246° (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 310). Löst sich in heißem Wasser mit roter Farbe, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Saures Methylaminsalz $2C_{13}H_8O_8N_4 + CH_5N$. Wurde in einer dunkelroten und in einer gelbroten Form erhalten (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 310). Die dunkelrote Form krystallisiert in Tafeln und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Die gelbrote Form bildet Tafeln vom Schmelzpunkt 164—166° (Zers.). Beide Formen lösen sich in heißem Wasser mit roter Farbe, sind in Alkohol schwer löslich und in Äther unlöslich. — Saures Äthylaminsalz $2C_{13}H_8O_8N_4 + C_2H_7N$. Hellgelbe Tafeln (aus verdünnter alkoholischer Äthylamin-Lösung). F: 188° (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 310). Löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe, schwer löslich in Alkohol mit roter Farbe, unlöslich in Äther. Zersetzt sich etwas beim Umkrystallisieren aus reinem Alkohol.

3-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäuremethylester, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3)-methylester $C_{14}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3) mit Methanol und konz. Schwefelsäure (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 209). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 126°. Verpufft bei raschem Erhitzen. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser und Äther.

3-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäureäthylester, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 210). Verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol.

N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-[3-carboxy-phenyläther] $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH{:}N({:}O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ [1]). Zur Konstitution vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] 18 II, 40 Anm. — *B.* Aus 3-Hydroxylamino-benzoesäure durch Einw. von Benzaldehyd (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* 71, 444). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Benzaldehyd und 3-Nitro-benzoesäure in Eisessig + konz. Schwefelsäure (GATTERMANN,

---

[1]) Wird im *Hptw.* auf Grund der früher gebräuchlichen Formulierung $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (mit $\cdot O \cdot$-Brücke zwischen CH und N) als heterocyclische Verbindung (Syst. No. 4194) abgehandelt. Der vorliegende Artikel enthält die gesamte Literatur über N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim bis zum 1. I. 1920.

B. 29, 3042; BAYER & Co., D. R. P. 96564; *C.* 1898 II, 80; *Frdl.* 5, 58). — Prismen (aus Methanol) (GO., L.); blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol) (GA.). Zersetzt sich bei ca. 180°, F: 209—211° (GO., L.), 200° (Zers.) (GA.), 198° (BAYER & Co.). Schwer löslich in heißem Alkohol (GA.). — Spaltet beim Erwärmen mit verd. Säuren oder Alkalien Benzaldehyd ab (GA.; B. & Co.; GO., L.), beim Erwärmen mit Salzsäure erhält man außerdem 5-Amino-salicylsäure (GO., L.). Verhalten bei der Oxydation: GA.; B. & Co.

3-[2-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (PAWLEWSKI, *B.* 44, 1104). — Farblose Krystalle oder gelbliche Nadeln. F: 220—222° (P.), 225° (korr.; Zers.) (SENIER, CLARKE, *Soc.* 105, 1922). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther (S., CL.). — Über Farbänderung beim Belichten und bei Temperaturänderung vgl. S., CL.; P.

3-[3-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (PAWLEWSKI, *B.* 44, 1104). — Krystalle. F: 260—262°. Verfärbt sich im Tageslicht allmählich.

3-[4-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (PAWLEWSKI, *B.* 44, 1104). — Hellgelbe Krystalle. F: 246—247°.

3-[Campheryliden-(3)-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}$ *B.* Beim Erhitzen von [d-Campher]-chinon mit 3-Amino-benzoesäure in Alkohol (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 892). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 195,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und siedendem Benzol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +470° (in Chloroform; c = 0,49). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkalilauge 3-[Campheryl-(3)-amino]-benzoesäure.

3-[Campheryl-(3)-methylenamino]-benzoesäure bezw. **3-[Campheryliden-(3)-methylamino]-benzoesäure** $C_{18}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$ bezw. $C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ C:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Carboxy-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure (S. 563) über den Schmelzpunkt (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1515). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 116—117°.

3-[Campheryl-(3)-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ CO\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 3-[Campheryliden-(3)-amino]-benzoesäure mit Zinkstaub in Alkalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* 115, 893). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210—211°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, weniger löslich in Alkohol, löslich in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +127° (in Chloroform; c = 0,49).

3-[4-Oxy-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (SENIER, FORSTER, *Soc.* 105, 2469). — Orangefarbene Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 238—239° (korr.; Zers.). Krystallisiert aus Amylalkohol oder Xylol in Form roter Krystalle; aus Alkohol krystallisieren nebeneinander rote und orangefarbene Krystalle. Farbänderung beim Reiben und bei Temperaturänderung: S., F.

3-Anisalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Anisaldehyd und 3-Amino-benzoesäure (SENIER, FORSTER, *Soc.* 107, 1172). — Gelbbraune Nadeln (aus Xylol), gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152° (korr.). Farbänderung beim Belichten und bei Temperaturänderung: S., F.

3-Phenacylamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und 2 Mol 3-Amino-benzoesäure in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHOLTZ, *B.* 51, 1652). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Eisessig und Pyridin. 1 Tl. löst sich in 100 Tln. siedendem Alkohol. — Liefert bei kurzem Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig das Phenylhydrazon des N-Phenyl-N'-phenacyl-hydrazins (SCH., *B.* 51, 1651).

3-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 3-Amino-benzoesäure in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* 99, 2083). — Gelbe Nadeln. F: 281,5° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Über Farbänderung bei Temperaturwechsel vgl. S., C., *Soc.* 99, 2081.

2-[3-Carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{13}H_9O_4N = O:C_6H_3(:O)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Benzochinon-(1.4) mit 3-Amino-benzoesäure in Alkohol (Suchanek, *J. pr.* [2] **90**, 479, 485). — Schwarze blättrige Masse. Schmilzt beim Erhitzen auf 400° nicht. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig mit brauner Farbe, löslich in heißem Nitrobenzol, unlöslich in heißem Wasser, Chloroform, Äther und Benzol. Leicht löslich in Alkalien. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine braune Lösung und fällt beim Verdünnen der Lösung wieder aus. — Ist gegen schweflige Säure und Titantrichlorid sehr beständig. Einw. von Zinn und Salzsäure: S.

3-Vanillalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Vanillin und 3-Amino-benzoesäure in Alkohol (Senier, Forster, *Soc.* **107**, 457). — Krystallisiert aus Alkohol in Form eines Gemisches von orangeroten und gelben Krystallen. Die gelbe Form geht allmählich in die orangerote über. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; die Lösungen in Alkohol, Nitrobenzol und Xylol sind gelb, die Lösungen in Aceton und Methanol tiefrot.

3-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-benzoesäure, 2-[3-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{11}O_4N = O:C_{10}H_5(:O)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4) und 3-Amino-benzoesäure in wäßr. Lösung (Hauschka, *J. pr.* [2] **90**, 462). — Rubinrote Nadeln (aus Nitrobenzol, Alkohol oder Eisessig). F: 254°. — Läßt sich mit Titantrichlorid quantitativ zu (nicht isoliertem) 1.4-Dioxy-2-[3-carboxy-anilino]-naphthalin reduzieren. — $AgC_{17}H_{10}O_4N + H_2O$. Dunkelrotes krystallinisches Pulver. — $Ba(C_{17}H_{10}O_4N)_2 + 4H_2O$. Dunkelrotviolette Nadeln.

3-Acetamino-benzoesäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 396*). *B.* {Findet sich auch nach Verfütterung .... (Cohn, *H.* **17**, 287; **18**, 133}; vgl. Ellinger, Hensel, *H.* **91**, 27). — Das Quecksilbersalz liefert beim Erhitzen auf 150—175° 3-Acetamino-6-chlormercuri-benzoesäure; die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen von 3-Acetamino-benzoesäure mit Quecksilberoxyd auf 210° oder mit Quecksilberacetat auf 180° (Vereinigte Chem. Werke, D. R. P. 264388; *C.* **1913** II, 1262; *Frdl.* **11**, 1114).

3-Chloracetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 1443). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 230—232° (Zers.). In der Kälte schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter löslich in Aceton. Löslich in verd. Sodalösung.

3-Acetamino-benzoesäure-[4-nitro-benzylester] $C_{16}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von 3-acetamino-benzoesaurem Natrium mit 4-Nitro-benzylbromid in 63%igem Alkohol (Lyons, Reid, *Am. Soc.* **39**, 1736). — Krystalle (aus Alkohol). F: 169,5—170°.

3-Chloracetamino-benzamid $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-benzamid und Chloracetylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 1442). Durch Erwärmen von 3-Chloracetamino-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Behandeln des erhaltenen Chlorids mit konz. Ammoniak (J., H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 215° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Aceton und Chloroform. — Verbindung mit Hexamethylentetramin $C_9H_9O_2N_2Cl + C_6H_{12}N_4$. Nadeln. F: 169—170° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Aceton.

[3-Chloracetamino-benzoyl]-harnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch allmähliche Einw. von Chloracetylchlorid auf [3-Amino-benzoyl]-harnstoff und Natriumacetat in Essigsäure + Aceton (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2430). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 252—253°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3-[Phenacyl-acetyl-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Phenacylamino-benzoesäure mit überschüssigem Acetanhydrid (Scholtz, *B.* **51**, 1652). — Prismen (aus Alkohol). F: 217°.

3-Benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 397*). *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von 3-Amino-benzoesäure mit Benzoylchlorid in Pyridin (Heller, Tischner, *B.* **43**, 2578) oder in Sodalösung, anfangs unter Kühlung, später bei Zimmertemperatur (H., *B.* **46**, 3982).

3-[Phenylchloracetyl-amino]-benzamid $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-benzamid und Phenylchloressigsäurechlorid in Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 1445). — Plättchen

(aus Essigsäure). F: 218° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in Aceton, löslich in siedendem Alkohol.

3-[2-Carboxy-benzamino]-benzoesäure, N-[3-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Phthalsäureanhydrid (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 115). — Wurde nicht krystallisiert erhalten. Leicht löslich in verd. Alkohol. — Bleibt beim Kochen mit Acetanhydrid oder beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung unverändert.

N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_4N_2S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ *(S. 406)*. *B.* {Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure .... (MERZ, WEITH, *B.* 3, 812}; vgl. FRY, *Am. Soc.* 35, 1544). — Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

3-Carbäthoxy-carbanilsäure-[2-carbomethoxy-phenylester], [3-Carbäthoxy-anilinoformyl]-salicylsäuremethylester $C_{18}H_{17}O_6N = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäuremethylester-O-carbonsäurechlorid und 3-Amino-benzoesäure-äthylester in Äther oder Pyridin (EINHORN, v. BAGH, *B.* 43, 332). — Tafeln (aus Alkohol). F: 123°.

3-Ureido-benzamid $C_8H_9O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 407)*. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 235° (Zers.), zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei ca. 220°, ohne zu schmelzen (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2437).

3-[ω-Chloracetyl-ureido]-benzamid $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Ureido-benzamid mit Chloracetylchlorid und Chloressigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2437). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 223—224° (nach vorheriger Dunkelfärbung). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißer Essigsäure.

3-[ω-Anthrachinonyl-(2)-ureido]-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid] $C_{36}H_{21}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus nicht näher beschriebenem 3-Amino-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid] durch Einw. von Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654). — F: 285°. Löslich in Nitrobenzol. — Färbt Baumwolle aus violettroter Küpe gelb.

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.3') $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 409)*. Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 275° (PURGOTTI, *G.* 44 I, 387). — Schwer löslich in Äther, Chloroform und Essigsäure.

$CO_2H \qquad CO_2H$

$C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4$

4-Nitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.3') $C_{14}H_{10}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus den Natriumsalzen der 3-Amino-benzoesäure und der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (PURGOTTI, *G.* 44 I, 388). — F: ca. 320°.

3-[6-Oxy-3-methyl-benzamino]-benzoesäure, p-Kresotinsäure-[3-carboxy-anilid] $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von p-Kresotinsäure, 3-Amino-benzoesäure und Phosphoroxychlorid auf 170—180° (Chem. Fabr. Griesheim Elektron, D. R. P. 291139; *C.* 1916 I, 815; *Frdl.* 12, 182). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 280°. Ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

3-[1-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) mit 3-Amino-benzoesäure und Phosphortrichlorid in Xylol, anfangs auf 70°, später zum Sieden (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291139; *C.* 1916 I, 815; *Frdl.* 12, 182). — Fast farbloses Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. Ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

3-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2), 3-Amino-benzoesäure und Phosphortrichlorid in siedendem Xylol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291139; *C.* 1916 I, 815; *Frdl.* 12, 182). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 285—287°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

[3-Carboxy-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure bezw. [3-Carboxy-anilino]-[campheryliden-(3)]-essigsäure $C_{19}H_{21}O_5N = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ CH \cdot C(CO_2H):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H\end{matrix}\right.$ bezw. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO \\ | \\ C:C(CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H\end{matrix}\right.$. *B.* Durch Einw. von 3-Amino-benzoesäure auf Campheroxalsäure in siedendem Alkohol (TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 32, 1514). — Krystalle. F: 136—137°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Essigester mit gelber Farbe. — Liefert

beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 3-[Campheryl-(3)-methylenamino]-benzoesäure (S. 561). Wird durch Wasser oder 50%/igen Alkohol teilweise zu Campheroxalsäure hydrolysiert. Einw. von Sodalösung: T., B.

4′ (oder 2′)-Nitro-2′ (oder 4′)-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_4N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2′.4′-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3) mit siedender Natriumsulfid-Lösung (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 210). — Rotbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 215—218°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Entwicklung rotbrauner Dämpfe. — Gibt mit kalter konzentrierter Schwefelsäure eine schwarzbraune Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelbbraun übergeht. Gibt mit kalter konzentrierter Salzsäure eine olivbraune Färbung. Löst sich in kalter konzentrierter Salpetersäure mit dunkelbrauner Farbe; die Lösung färbt sich beim Erhitzen rotgelb, beim Verdünnen gelbbraun. Liefert mit konz. Natronlauge eine kirschrote Färbung. — $NaC_{13}H_{10}O_4N_3$. — $C_{13}H_{11}O_4N_3 + HCl$. Dunkelgrünes, in feuchtem Zustande rotbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 175—180°. Löslich in heißem Wasser.

2′.4′-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_2N_3$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2′.4′-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3) mit Zinn und Salzsäure, anfangs bei Zimmertemperatur, später auf dem Wasserbad (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 211). — Zersetzt sich an der Luft rasch. — $C_{13}H_{13}O_2N_3 + 2HCl$. Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 165—170°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und kaltem Alkohol. Unlöslich in konz. Salzsäure. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Gibt in neutraler Lösung mit Natriumnitrit einen dunkelbraunen Niederschlag, in starker Salzsäure eine orangerote Lösung. Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen schwach violett, die kirschrote Lösung in kalter konzentrierter Salpetersäure färbt sich beim Erhitzen hellgelb, die farblosen Lösungen in konz. Natronlauge und konz. Ammoniak färben sich auf Zusatz von viel Wasser gelb. Gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

2-Methylanilino-5-[3-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot N(CH_3)C_6H_2(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 146). — Braunrote Krystalle.

2.5-Bis-[3-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{14}O_6N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4) und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 479, 481). — Braune bis olivgrüne Prismen (aus Nitrobenzol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich mit roter Farbe in Aceton, Essigester, heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Leicht löslich in verd. Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen mit intensiv roter Farbe. Läßt sich aus den blutroten Lösungen in konz. Schwefelsäure oder konz. Salpetersäure unverändert ausfällen. — Ist gegen Titantrichlorid, Zinnchlorür oder schweflige Säure auch in der Hitze beständig. Läßt sich mit Zinn und konz. Salzsäure reduzieren. — $Ag_2C_{20}H_{12}O_6N_2 + 2H_2O$. Braune Blättchen. Ist bis 350° nicht geschmolzen. Löslich in Wasser mit roter Farbe, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

2.5-Bis-[N-acetyl-3-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{18}O_8N_2$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2.5-Bis-[3-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 483). — Rotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigester, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

3-[β-Oxy-äthansulfonylamino]-benzoesäure, 3-Isäthionylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_5NS$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol Isäthionsäure auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 49, 1380). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 252° (Zers.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3-Sulfamino-benzoesäure-[6-oxy-naphthyl-(1)-amid] $C_{17}H_{14}O_5N_2S$ = $HO_3S\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 5-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(2) mit $NaHSO_3$ und Natriumacetat in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 233117; *C.* 1911 I, 1261; *Frdl.* 10, 192). — Spaltet beim Kochen mit Mineralsäuren die Sulfogruppe ab.

3-Methylnitrosamino-benzoesäure $C_8H_8O_3N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Dimethylsulfat in Eisessig und Behandeln des Filtrats mit Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 43, 208). — Wurde nicht ganz rein erhalten. — Rosa Blättchen (aus Wasser). Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei ca. 175°, in einem auf 160° vorgewärmten Bad bei 179—180°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther. Leicht löslich in Ammoniaklösung, schwer in kalter

konzentrierter Salzsäure, unzersetzt löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure je nach den Bedingungen 3-Methylamino-benzoesäure-hydrochlorid oder 3-Methylamino-benzoesäureäthylester-hydrochlorid. — Metallsalze: H., B.

3-Methylnitrosamino-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf Methylamino-benzoesäureäthylester in salzsaurer Lösung unter Kühlung (Houben, Brassert, *B.* **43**, 210). — Nadeln (aus Petroläther). F: 32°. Sehr leicht löslich in heißem Petroläther.

Substitutionsprodukte der 3-Amino-benzoesäure.

2-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 412).* Überführung in Azofarbstoffe: Geigy A. G., D. R. P. 278613; *C.* **1914** II, 1013; *Frdl.* **12**, 323.

6-Chlor-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ *(S. 412).* Überführung in Azofarbstoffe: Merz, D. R. P. 219499; *C.* **1910** I, 977; *Frdl.* **9**, 427.

4-Brom-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ *(S. 413).* F: 225° bis 226° (Zers.) (Koopal, *R.* **34**, 149).

2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäuremethylester $C_8H_6O_2NBr_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch längeres Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (Wheeler, Hoffman, *Am.* **45**, 444). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_6O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ *(S. 415). B.* Durch Verseifen von 5-Nitro-3-acetamino-benzoesäureäthylester mit konz. Salzsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — Orangerote Krystalle. Leicht löslich in Benzin.

5-Nitro-3-amino-benzoesäuremethylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 416).* Liefert beim Behandeln mit Brom in Essigsäure 2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-amino-benzoesäuremethylester (Blanksma, *C.* **1914** I, 538).

5-Nitro-3-acetamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäureäthylester und Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°. Sehr leicht löslich in Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol

6-Nitro-3-amino-benzoesäure (?) $C_7H_6O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$[1]. *B.* Durch Erhitzen von 5-Fluor-2-nitro-benzoesäure(?) mit alkoh. Ammoniak auf 130—140° (Slothouwer, *R.* **33**, 336). — Gelbbraune Prismen. Zersetzt sich bei etwa 180°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-amino-benzoesäuremethylester $C_8H_5O_4N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 5-Nitro-3-amino-benzoesäuremethylester in Essigsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 117°.

2.4.6-Tribrom-5-nitro-3-amino-benzoesäureäthylester $C_9H_7O_4N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-3-amino-benzoesäureäthylester mit Brom in Essigsäure (Blanksma, *C.* **1914** I, 538). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol + Benzin). F: 96°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzin, ziemlich leicht in Benzol, leicht in Alkohol.

2.4-Dinitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_5O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz erhält man beim Behandeln von 2.3.4-Trinitro-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak (Giua, *G.* **45** I, 358). — $NH_4C_7H_4O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 240° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

4.6-Dinitro-3-amino-benzoesäure $C_7H_5O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf 2.4.5-Trinitro-benzoesäure (Giua, *G.* **45** I, 357). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 270° (Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in Benzol und Petroläther. — Gibt mit Alkali eine intensiv weinrote Färbung. — $NH_4C_7H_4O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). — $KC_7H_4O_6N_3$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $AgC_7H_4O_6N_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert aus konzentrierten wäßrigen Lösungen wasserfrei in Form eines gelblichen Pulvers.

4-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

4-Amino-benzoesäure, p-Amino-benzoesäure $C_7H_7O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 418). B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-anilin mit Cuprocyanid, Kaliumcyanid und verd. Alkohol auf 220° (Rosenmund, Struck, *B.* **52**, 1752). Biochemische Bildung von 4-Acet-

[1]) Die Identität dieses Produktes mit der im *Hptw.*, *S. 417* beschriebenen 6-Nitro-3-amino-benzoesäure ist fraglich.

amino-benzoesäure s. bei dieser, S. 576. — Krystallographische Beschreibung: STEINMETZ, *Z. Kr.* 53, 480. D^{20}: 1,393 (ST.). {Die alkoh. Lösung zeigt .... Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618}; *C. r.* 152, 84). Thermische Analyse des Systems mit Wasser: FLASCHNER, RANKIN, *M.* 31, 41. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 0—35°: WHITE, JONES, *Am.* 44, 196; in absol. Alkohol bei 15—35°: LLOYD, WIESEL, JONES, *Am. Soc.* 38, 127. Zur Dissoziation in Alkohol vgl. RIMBACH, HORSTERS, *Ph. Ch.* 88, 284. Einfluß der Wasserstoffionen-Konzentration auf die Löslichkeit in Wasser: MICHAELIS, DAVIDSOHN, *Bio. Z.* 30, 146. 4-Amino-benzoesäure addiert bei —75° 3 Mol Chlorwasserstoff (v. KORCZYŃSKI, *B.* 43, 1823).

4-Amino-benzoesäure liefert bei der Reduktion mit Wasserstoff und Platinschwarz in wäßr. Suspension 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (HOUBEN, PFAU, *B.* 49, 2296). Gibt mit $^1/_2$ Mol Chinon bei 60° in verdünnter wäßriger Lösung oder in Benzol + Äther eine Additionsverbindung (s. u.), in alkoh. Lösung 2.5-Bis-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) und etwas 2-[4-Carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4)(?) (SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 473, 479). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, Dimethylanilin oder Chinolin 4-Benzamino-benzoesäure (HELLER, TISCHNER, *B.* 43, 2577), in Gegenwart von Sodalösung Benzoesäure-[4-benzamino-benzoesäure]-anhydrid (S. 577) (HE., *B.* 46, 3975, 3978), in Gegenwart von Pyridin eine Verbindung $C_{28}H_{21}O_6N_3$ (s. u.) (HE., T.). Einw. auf Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid: Höchster Farbw., D. R. P. 243490; *C.* 1912 I, 698; *Frdl.* 10, 653. — Nach subcutaner Injektion von 4-Amino-benzoesäure tritt im Harn von Kaninchen 4-Acetamino-benzoesäure auf (ELLINGER, HENSEL, *H.* 91, 37); Einfluß von Essigsäure, Brenztraubensäure, Acetessigester und Acetaldehyd auf die Umwandlung in 4-Acetamino-benzoesäure im Kaninchen-Organismus: HENSEL, *H.* 93, 401.

4-Amino-benzoesäure gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung oder einen braunroten Niederschlag (SALKOWSKI, *B.* 50, 639).

$NH_4C_7H_6O_2N$. Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Äther (MC MASTER, GODLOVE, *Am. Soc.* 37, 2188). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Mercurisalz. Unlöslich in kaltem Wasser; geht beim Kochen mit Wasser mit violetter Farbe in Lösung (BLUMENTHAL, OPPENHEIM, *Bio. Z.* 57, 287 Anm.). Giftwirkung: B., O. — $2C_7H_7O_2N + 2HCl + SnCl_4$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt nicht bis 315° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 73). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_7H_7O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Rote Krystalle. F: 151° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 786). — $KC_7H_6O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich bei 111° (SUD., B.). — Verbindung mit Chinon $2C_7H_7O_2N + C_6H_4O_2$. *B.* Aus den Komponenten in verdünnter wäßriger Lösung oder in Benzol + Äther bei ca. 60° (SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 473). Rubinrote Nadeln. F: 380—381° (im zugeschmolzenen, mit CO_2 gefüllten Röhrchen). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Benzol und Chloroform, löslich in heißem Wasser mit roter Farbe. Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd 2.5-Bis-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (S. 581). — Verbindung mit Toluchinon $2C_7H_7O_2N + C_7H_6O_2$. *B.* analog der vorangehenden Verbindung. Dunkelrote Nadeln. F: 176° (im offenen Röhrchen) (SUCH., *J. pr.* [2] 90, 476). — Verbindung mit 2-Amino-phenol $C_7H_7O_2N + C_6H_7ON$. Braunrote Prismen. F: 139° (SUIDA, *J. pr.* [2] 83, 235).

Verbindung $C_{28}H_{21}O_6N_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, TISCHNER, *B.* 43, 2577). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 340°. Sehr wenig löslich. — Wird beim Durchleiten von Wasserdampf durch stark alkal. Lösungen nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° im Einschlußrohr erfolgt Spaltung unter Bildung von Pyridin, 4-Amino-benzoesäure und Anilin. — Bildet sehr schwer lösliche Alkalisalze.

Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

4-Amino-benzoesäuremethylester $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S. 422*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_8H_9O_2N + C_6H_3O_6N_3$. Tief orangefarbene Nadeln. F: 114—114,5° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 786). — Verbindung mit Chinon $2C_8H_9O_2N + C_6H_4O_2$. *B.* Aus den Komponenten in heißem Benzol (SIEGMUND, *J. pr.* [2] 82, 412). Dunkelrote Blättchen. F: 83°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther. Gibt beim Erhitzen mit Chinon in Alkohol 2.5-Bis-[4-carbomethoxy-anilino]-benzochinon-(1.4). Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelbgrün übergeht. — Verbindung mit Toluchinon $2C_8H_9O_2N + C_7H_6O_2$. Zinnoberrote Krystalle. Schmilzt bei 46° zu einer gelben Flüssigkeit (SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, 478).

4-Amino-benzoesäureäthylester („Anästhesin") $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 422)*. *Darst.* Durch Reduktion von 19,5 g 4-Nitro-benzoesäureäthylester mit Wasserstoff in Gegenwart von 0,2 g Platinoxyd in 150 cm³ Alkohol (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 235). Man kocht 25 g 4-Amino-benzoesäure mehrere Stunden mit 300 cm³ 3%iger alkoh. Salzsäure und zerlegt das entstandene Hydrochlorid durch Behandeln mit Wasser und Natriumdicarbonat-Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 335). — Nadeln (aus Wasser). F: 92° (C.). Kp: ca. 310° (C.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (C.). Löst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,08% (BAYER & Co., D. R. P. 218389; *Frdl.* 9, 973), bei 15° zu ca. 0,2% (NEUBERG, *Bio. Z.* 76, 175). Löslichkeit in wäßr. Lösungen von Natriumbenzoat, Natriumsalicylat, p-toluolsulfonsaurem Natrium und amylschwefelsaurem Natrium: NEU. Löslichkeit in käuflicher Isäthionsäure, käuflicher Milchsäure und in Lösungen(?) von Weinsäure und Citronensäure: SALKOWSKI, *Bio. Z.* 79, 84, 85. Dichte und Viscosität einer Lösung in Isoamylacetat: THOLE, *Soc.* 103, 320.

Liefert mit 1 Mol Mercuriacetat beim Erhitzen auf 130° 3-Acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester, in Methanol + Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung der nebenstehenden Formel; bei der Umsetzung mit 2 Mol Mercuriacetat erhält man in methylalkoholischer Lösung 3-Acetoxymercuri-4-acetoxymercuri-amino-benzoesäureäthylester, in Eisessig-Lösung 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-amino-benzoesäureäthylester (SCHOELLER, SCHRAUTH, LIESE, *B.* 52, 1780, 1786). Einw. von formaldehydsulfoxylsaurem Natrium: SALKOWSKI, *Bio. Z.* 79, 83. 4-Amino-benzoesäureäthylester gibt mit Chloracetamid bei Gegenwart von Natriumjodid in siedendem Alkohol Phenylglycinamid-p-carbonsäureäthylester und 1.4-Bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (EINHORN, SEUFFERT, *B.* 43, 2997). Liefert mit Carbäthoxysalicylsäurechlorid in Pyridin 3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin $C_6H_4<\begin{smallmatrix} O-CO \\ CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298), in Äther überwiegend 4-[Carbäthoxysalicoylamino]-benzoesäureäthylester (EI., v. BAGH, *B.* 43, 334). Gibt beim Eindampfen mit ca. 50%iger Isäthionsäure auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen bis auf 140° 4-Isäthionylamino-benzoesäure (S. 582) (SA., *B.* 49, 1377).

$$Hg\left[\begin{matrix} Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \\ NH\cdot C_6H_3\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right]_2$$

$C_9H_{11}O_2N + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 207—208° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 335). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol. Scharlachrote Nadeln (aus Benzol). F: 85° (korr.) (SUDBOROUGH, BEARD, *Soc.* 97, 786).

4-Amino-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] $C_9H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 423)*. *B.* {Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[β-chlor-äthylesters] .... (Höchster Farbw., D. R. P. 194748}; EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 133).

4-Amino-benzoesäureisopropylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ *(S. 423)*. Löst sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu 0,044% (BAYER & Co., D. R. P. 218389; *Frdl.* 9, 973).

4-Amino-benzoesäureisobutylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Sättigen eines Gemisches von 4-Amino-benzoesäure, Isobutylalkohol und konz. Salzsäure mit Chlorwasserstoff bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 218389; *C.* 1910 I, 782; *Frdl.* 9, 973). Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäureisobutylester mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (B. & Co.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 65°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in Wasser bei Zimmertemperatur zu 0,022% (B. & Co.). — Wirkt anästhetisch (B. & Co.) und wird unter der Bezeichnung Cycloform (vgl. *C.* 1911 I, 419) als Lokalanästhetikum verwendet.

4-Amino-benzoesäure-l-menthylester $C_{17}H_{25}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Neben Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-di-l-menthylester bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-l-menthylester mit Zinkstaub und Eisessig (KRÖSCHE, *C.* 1915 II, 1186). — Krystalle. F: 85—86°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, fast unlöslich in Wasser.

4-Amino-benzoesäure-d-camphenilylester $C_{16}H_{21}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{15}$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-d-camphenilylester mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HINTIKKA, MELANDER, *C.* 1919 I, 836). — Tafeln (aus Alkohol). F: 165°.

4-Amino-benzoesäure-l-bornylester $C_{17}H_{23}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-l-bornylester (Ergw. Bd. IX, S. 158) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (HINTIKKA, MELANDER, *C.* 1919 I, 836). — Nadeln (aus Ligroin). F: 144°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 4-Acetamino-benzoesäure-l-bornylester (S. 576) und eine bei 100—102° schmelzende Verbindung.

4-Amino-benzoesäurephenylester $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäurephenylester mit Ferrochlorid und Ammoniak in Aceton + Alkohol (H. STOLTZENBERG, Dissertation [Halle 1911], S. 71). — Nadeln. F: 173°.

4-Amino-benzoylglykolsäureäthylester $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoylglykolsäureäthylester mit Zinn und konz. Salzsäure bei 30—35° (EINHORN, SEUFFERT, *B.* 43, 3001). — Prismen (aus Wasser). F: 84°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Essigester und Alkohol.

4-Amino-benzoylglykolsäureamid $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoylglykolsäureamid mit Zinn und konz. Salzsäure bei 30—35° (EINHORN, SEUFFERT, *B.* 43, 3000). — Nadeln (aus Wasser). F: 159—160°.

[4-Amino-benzoyl]-salicylsäureäthylester $C_{16}H_{15}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzoyl]-salicylsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 35) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EINHORN, v. BAGH, *B.* 43, 329). — Gelbliche Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 109—110°.

4-[4-Amino-benzoyloxy]-zimtsäuremethylester, [4-Amino-benzoyl]-p-cumarsäuremethylester $C_{17}H_{15}O_4N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzoyl]-p-cumarsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 130) mit Zinn und absolut-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 857). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

4-Amino-benzoesäure-[β-dimethylamino-äthylester] $C_{11}H_{16}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2$ *(S. 424). B.* {Durch Reduktion .... (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* 1907 I, 1363)}; EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* 371, 144).

4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester], Base des Novocains $C_{13}H_{20}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 424). B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. [4-Amino-benzoyl]-urethan mit 2 Tln. β-Diäthylamino-äthylalkohol auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* 1916 I, 536; *Frdl.* 12, 692). — Wasserfreie Tafeln (aus Äther oder Ligroin); F: 61°; nimmt an der Luft wieder Krystallwasser auf (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 136). Frisch gefällter 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] löst sich in ca. 200 Tln. Wasser (GROS, *Ar. Pth.* 63, 82). — Über die physiologische Wirkung vgl. E. POULSSON in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie Bd. II, 1. Hälfte [Berlin 1920], S. 169; vgl. ferner ESCH, *Ar. Pth.* 64, 89; FROMHERZ, *Ar. Pth.* 76, 283. — Läßt sich mit Hilfe von 3.5-Dinitro-benzoesäure oder 2.4.6-Trinitro-benzoesäure mikrochemisch nachweisen (GRUTTERINK, *Fr.* 51, 214).

Salze: EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 136. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HI$. Nädelchen (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 121—122°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HClO_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 89°. — Sulfat. Prismen (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 170°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol + Essigester). F: 100—101°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + 4H_3BO_3$. Nädelchen (aus Alkohol + Essigester). F: 159—160°. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HNO_3 + AgNO_3$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Wasser. Lichtempfindlich. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. — $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HI + HgI_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Wasser. — Trichloracetat. Prismen (aus Essigester). F: 89°. Leicht löslich in Wasser. — Phthalat $C_{13}H_{20}O_2N_2 + C_8H_6O_4$. Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Rhodanid. Prismen (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 83°.

Hydroxyäthylat, Triäthyl-[β-(4-amino-benzoyloxy)-äthyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{26}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_3\cdot OH$. — Chlorid $C_{15}H_{25}O_2N_2\cdot Cl + H_2O$. *B.* Man kocht salzsauren 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] mit Äthyljodid in Alkohol und setzt das entstandene unkrystallisierbare Jodid mit Silberchlorid um (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 138). Prismen (aus absol. Alkohol + Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 198° (Zers.); das wasserhaltige Salz sintert von 135° an und ist erst bei 180° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Amino-benzoesäure-[β-diisopropylamino-äthylester] $C_{15}H_{24}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 424). B.* {Durch Reduktion .... (Höchster Farbw., D. R. P. 179627; *C.* 1907 I, 1363)}; EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* 371, 146).

4-Amino-benzoesäure-[β-diisobutylamino-äthylester] $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$ *(S. 424).* Vgl. dazu EI., F., L., U., *A.* 371, 147.

4-Amino-benzoesäure-[β-diisoamylamino-äthylester] $C_{19}H_{32}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_5H_{11})_2$ *(S. 424).* Vgl. dazu EI., F., L., U., *A.* 371, 148.

4-Amino-benzoesäure-[β-methylanilino-äthylester], Methyl-[β-(4-amino-benzoyloxy)-äthyl]-anilin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Methyl-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-anilin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 167) mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2014). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Amino-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] $C_{11}H_{13}O_3N_2Cl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[β-chloracetamino-äthylester] mit Zinnchlorür und Chlorwasserstoff in Eisessig (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 412). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 117—118,5° (korr.). Sehr wenig löslich in Äther, Benzol und kaltem Aceton.

N-Methyl-N-[β-(4-amino-benzoyloxy)-äthyl]-p-phenylendiamin $C_{16}H_{19}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von N-Methyl-N-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthyl]-4-nitroso-anilin (Ergw. Bd. XI/XII, S. 339) mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2014). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in Petroläther. — Färbt sich an der Luft rasch blau.

4-Amino-benzoesäure-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropylester] $C_{18}H_{31}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ *(S. 424)*. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[β.β'-bis-diäthylamino-isopropylester] mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 154). — Blättchen (aus Ligroin). F: 50°. — $C_{18}H_{31}O_2N_3 + 2HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 222°.

4-Amino-benzoat des 1-Diäthylamino-2-methyl-butanols-(2), 4-Amino-benzoesäure-[methyl-(diäthylaminomethyl)-äthyl-carbinester] $C_{16}H_{26}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 424)*. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure (EI., F., L., U., *A.* **371**, 150). — Pikrat $C_{16}H_{26}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 121°.

4-Amino-benzoat des 3-Diäthylaminomethyl-pentanols-(3), 4-Amino-benzoesäure-[(diäthylaminomethyl)-diäthyl-carbinester] $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 424)*. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure (EI., F., L., U., *A.* **371**, 153). — $C_{17}H_{28}O_2N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 166—167°.

N.N-Dimethyl-4-[4-amino-benzoyloxy]-β-phenäthylamin, [4-Amino-benzoyl]-hordenin $C_{17}H_{20}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzoyl]-hordenin (S. 237) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* **47**, 504). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156—157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{17}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. Schmilzt nicht bis 240°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{20}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 204—205°. Schwer löslich in Alkohol.

γ-Diäthylamino-propylenglykol-bis-[4-amino-benzoat] $C_{21}H_{27}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 425)*. — $C_{21}H_{27}O_4N_3 + HCl$. Mikrokrystallinisches Pulver (aus Essigester + Alkohol). F: 185° (EINHORN, FIEDLER, LADISCH, UHLFELDER, *A.* **371**, 158).

4-Amino-benzoesäure-äthylanilid $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 269213; *C.* **1914** I, 509; *Frdl.* **11**, 386.

4-Amino-benzoesäure-diphenylamid $C_{19}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: BAYER & Co., D. R. P. 269213; *C.* **1914** I, 509; *Frdl.* **11**, 386.

4-Amino-benzoesäure-[äthyl-α-naphthyl-amid] $C_{19}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_{10}H_7$. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 269213; *C.* **1914** I, 509; *Frdl.* **11**, 386.

4-Amino-benzoesäure-[β-(4-amino-benzoyloxy)-äthylamid] $C_{16}H_{17}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[β-(4-nitro-benzoyloxy)-äthylamid] mit Zinn und Salzsäure (FRÄNKEL, CORNELIUS, *B.* **51**, 1659). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. — Zeigt keine anästhetische Wirkung.

4-Amino-benzoesäure-p-phenetidid $C_{15}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-p-phenetidid (S. 165) mit Eisen und alkoh. Salzsäure (PYMAN, *Soc.* **111**, 172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon $C_{21}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Reduktion von (nicht näher beschriebenem) 1-[4-Nitro-benzamino]-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654). — Rotbraun.

4-Amino-benzoylcarbamidsäureäthylester, [4-Amino-benzoyl]-urethan $C_{10}H_{12}O_3N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzoyl]-urethan (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* 1916 I, 536; *Frdl.* 12, 692). — F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit β-Diäthylamino-äthylalkohol auf 160° 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester].

4-Amino-benzoylharnstoff $C_8H_9O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzoyl]-harnstoff mit Ammoniumsulfid oder mit Ferrosulfat und Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2431). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich teilweise bei ca. 240°, schmilzt nicht bis 285°.

4-Amino-benzoesäure-[3-amino-anilid], N-[4-Amino-benzoyl]-m-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* 1910 I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Graues Pulver. F: 173°.

4-Amino-benzoesäure-[4-amino-anilid], N-[4-Amino-benzoyl]-p-phenylendiamin $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-[4-nitro-anilid] (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 221433; *C.* 1910 I, 1768; *Frdl.* 10, 912). — Bräunliche Nadeln (aus Wasser). F: 205°.

4-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-(β-acetamino-äthyl)-anilid], 3-Amino-1²-acetamino-4-[4-amino-benzamino]-1-äthyl-benzol $C_{17}H_{20}O_2N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-1²-acetamino-4[4-nitro-benzamino]-1-äthyl-benzol (S. 49) mit Eisen und Essigsäure (MARON, D. R. P. 294085; *C.* 1916 II, 706; *Frdl.* 13, 904). — F: 225°. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 5-[β-Acetamino-äthyl]-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol.

Bis-[4-amino-benzoyl]-carbamidsäureäthylester, Bis-[4-amino-benzoyl]-urethan $C_{17}H_{17}O_4N_3 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO)_2N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von Bis-[4-nitro-benzoyl]-urethan (BAYER & Co., D. R. P. 290522; *C.* 1916 I, 536; *Frdl.* 12, 692). — F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

4-Amino-benzonitril $C_7H_6N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CN$ *(S. 425)*. Zur *Darst.* vgl. BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 32, 1495; 34, 694. — Pikrat $C_7H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150,5° (korr.) (B., W., *Am. Soc.* 34, 694). Leicht löslich in Nitrobenzol, Aceton und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und siedendem Wasser, sehr wenig in Äther und Tetrachlorkohlenstoff.

4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{17}N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ *(S. 425)*. *B.* Aus 3 Mol Anilin und 1 Mol Tetrachlorkohlenstoff bei 3-tägigem Aufbewahren oder 1-stdg. Erhitzen auf 80—90° in Gegenwart von amalgamiertem Kupfer oder bei mehrmonatigem Aufbewahren ohne Anwesenheit eines Katalysators (HARTUNG, *Soc.* 113, 164). — F: 203° (korr.). — $C_{19}H_{17}N_3+HCl$. F: 291° (korr.) unter teilweiser Zersetzung. Wird beim Reiben oder beim Erhitzen auf 230° gelb, beim Aufbewahren wieder farblos.

4-Amino-benzhydrazid, 4-Amino-benzoylhydrazin $C_7H_9ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Hydrazinhydrat bei Siedetemperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 336). — Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Schwer löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_7H_9ON_3+2HCl$. Krystallinisch. Färbt sich bei 260° gelb, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[4-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{13}ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 337). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol.

4-Amino-benzoesäure-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-[4-amino-benzoylhydrazon] $C_{14}H_{13}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 220° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 337). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren gelblich bis orangerot.

1-[4-Amino-benzoyl]-carbohydrazid $C_8H_{11}O_2N_5 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-[4-Nitro-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4548) und aus 2-[4-Amino-phenyl]-1.3.4-oxdiazolon-(5) (Syst. No. 4610) beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat (DIELS, OKADA, *B.* 46, 1873, 1874; vgl. STOLLÉ, LEVERKUS, *B.* 46, 4076). — Blättchen (aus Wasser).

F: 198° (Zers.); unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (D., O.). — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in 4-Amino-benzoesäure und Carbohydrazid gespalten (D., O.).

4-Amino-benzoesäureazid, 4-Amino-benzazid $C_7H_6ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzhydrazid durch Einw. von p-Toluoldiazoniumsulfat in salzsaurer Lösung (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 337). — Nadeln. Färbt sich schnell braun. Verpufft beim Erhitzen schwach. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol polymeren (?) p-Phenylenharnstoff (S. 21).

2. Derivate der 4-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bezw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) Durch Kupplung mit Oxy-Verbindungen und Oxo-Verbindungen entstandene N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

4-Methylamino-benzoesäure $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 426)*. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 163° (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1043).

Methylester $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 426)*. *B.* {Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 4-Methylamino-benzoesäure .... (JOHNSTON, *C.* **1906** II, 1006; *Ph. Ch.* **57**, 564}; KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1044). Durch Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4-Methylnitrosamino-benzoesäure oder deren Methylester (K., B., *B.* **51**, 1043, 1044). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95,5°.

4-Dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 426)*. F: 242,5° bis 243,5° (BAUDISCH, *B.* **51**, 1051), 235—236° (FISCHL, *M.* **35**, 525). — Gibt mit Sulfomonopersäure in der Kälte [4-Dimethylamino-benzoesäure]-N-oxyd (B.).

[4-Dimethylamino-benzoesäure]-N-oxyd $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure durch Einw. von Sulfomonopersäure in der Kälte (BAUDISCH, *B.* **51**, 1051). — Nadeln (aus Wasser). F: 192,5°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Eisessig. — Das Sulfat liefert mit schwefliger Säure 4-Dimethylamino-benzoesäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(3). Bei der Einw. von salpetriger Säure entstehen 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin und N.N-Dimethyl-4-nitroso-anilin. — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. — $2C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. F: 160° (Zers.). — $C_9H_{11}O_3N + HCl + AuCl_3$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 136°. — $2C_9H_{11}O_3N + H_4Fe(CN)_6$. Nadeln. — $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 155—156°. — Pikrat $C_9H_{11}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155°.

4-Dimethylamino-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 427)*. *B.* Bei der Destillation des Silbersalzes des 4-Dimethylamino-isophthalsäure-methylesters-(1) unter vermindertem Druck (SMODLAKA, *M.* **41**, 123). — Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure in der Kälte 4-Methylnitrosamino-benzoesäuremethylester und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäuremethylester (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1042). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 118.

4-Dimethylamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Alkohol und 2 Mol konz. Schwefelsäure (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **2**, 718). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67—68°.

4-Dimethylamino-benzoesäure-l-menthylester $C_{19}H_{29}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und l-Menthol bei 120° (COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1747). — Optisch nicht einheitlich (RULE, MAC GILLIVRAY, *Soc.* **1929**, 408). Rot. D^{100}: 0,9852 (C., D.).

[4-Dimethylamino-benzoyl]-salicylsäureäthylester $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylsäureäthylester und [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anhydrid bei 180—200° (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 329). — Hellgelbes krystallinisches Pulver (aus absol. Alkohol). F: 106°.

4-Dimethylamino-benzoylchlorid $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ *(S. 428)*. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Thionylchlorid (STAUDINGER, ENDLE, *B.* **50**, 1047; vgl. COHEN, DUDLEY, *Soc.* **97**, 1747). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 145—147° (ST., E.). — Sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit (ST., E.). Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., KON, *A.* **384**, 118.

4-Dimethylamino-benzoesäure-dimethylamid $C_{11}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und Dimethylamin in Benzol (STAUDINGER, KON, *A.* **384**, 118). — Gelbliche Schuppen (aus Schwefelkohlenstoff + Petroläther). F: 94° bis 95°. — Geschwindigkeit der Reaktion mit Diphenylketen-Chinolin bei 130°: ST., K.

[4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und Anilin (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1047). Durch Einleiten von Phosgen in Dimethylanilin und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 2, 718). — Krystalle (aus Methanol oder Alkohol). F: 182—183° (ST., E.), 181—182° (R., SCH.).

[4-Dimethylamino-benzoesäure]-phenylimid-chlorid $C_{15}H_{15}N_2Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CCl:N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid mit 1 Mol Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* 2, 718). — $C_{15}H_{15}N_2Cl + HCl$. Amorph; läßt sich nicht umkrystallisieren. Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Benzol. Gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Wird an der Luft rot.

4-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid $C_9H_{13}ON_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäuremethylester und Hydrazinhydrat bei 150—160° (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1045). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°.

4-Dimethylamino-benzoesäureazid $C_9H_{10}ON_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzoesäurehydrazid durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (STAUDINGER, ENDLE, *B.* 50, 1045). — Zersetzt sich bei ca. 97°. — Liefert beim Kochen mit Toluol und Destillieren des Reaktionsprodukts im Hochvakuum 4-Dimethylamino-phenylisocyanat (S. 34).

4-Äthylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 429)*. *B.* {Entsteht neben 4-Diäthylamino-benzoesäure .... (HOUBEN, FREUND, *B.* 42, 4822)}; wird in analoger Weise bei Anwendung von Äthylbromid statt Äthyljodid erhalten (H., F., *B.* 46, 3836).

4-Diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 429)*. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — F: 192—193° (HOUBEN, FREUND, *B.* 46, 3836), 189—190° (BAUDISCH, *B.* 51, 1055). — Gibt mit Sulfomonopersäure [4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyd (B.).

[4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyd $C_{11}H_{15}O_3N = (C_2H_5)_2N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzoesäure durch Einw. von Sulfomonopersäure (BAUDISCH, *B.* 51, 1055). — Nadeln (aus Wasser). F: 170—171° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen Acetaldehyd. Das Sulfat liefert bei der Einw. von schwefliger Säure 4-Diäthylamino-benzoesäure und 4-Diäthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(3). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure Äthyl-[4-nitrophenyl]-nitrosamin, N.N-Diäthyl-4-nitro-anilin, 4-Äthylnitrosamino-benzoesäure, 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure und 3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure. — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 162,5—163,5°. — $2C_{11}H_{15}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 173,5—174,5°. — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 177°. — $2C_{11}H_{15}O_3N + H_4Fe(CN)_6$. Blättchen (aus Alkohol + Petroläther). Färbt sich an der Luft grün. — $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln. F: 178°. — Pikrat $C_{11}H_{15}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 169—171°.

4-Isoamylamino-benzoesäure $C_{12}H_{17}O_2N = C_5H_{11}\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-benzoesäure mit Isoamylbromid und Kaliumcarbonat-Lösung (HOUBEN, FREUND, *B.* 46, 3835). Entsteht in sehr geringer Menge aus Isoamylanilin durch Einw. von Isoamyljodid und Magnesium, erst bei 80°, dann bei 220°, Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Kohlendioxyd auf 260° und nachfolgendes Zersetzen mit Salzsäure (H., F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. — Bildet mit Alkalien schwer lösliche gelatinöse Salze.

4-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäure, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Calciumcarbonat in 50%igem Alkohol auf dem Wasserbad (LINKE, *J. pr.* [2] 91, 202). — Gelbes Pulver (aus Eisessig + Phenol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen nicht bis 225°, verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Alkalien und konz. Ammoniak mit schwarzroter Farbe. Schwer löslich in konz. Salzsäure, sehr leicht in heißer konzentrierter Salpetersäure; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. — $NaC_{13}H_8O_6N_3$. Zinnoberrot.

4-Pikrylamino-benzoesäure, 2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_8O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 429)*. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Pikrylchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CROCKER, MATTHEWS, *Soc.* 99, 304). — Gelbliche Blättchen. F: 285°. 100 cm³ alkoh. Lösung enthalten bei 50° 0,22 g; leicht löslich in Eisessig, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther. — $NH_4C_{13}H_7O_8N_4$. Dunkelrote Nadeln. Wird bei 210° hellgelb und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $NaC_{13}H_7O_8N_4$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_{13}H_7O_8N_4 + C_{13}H_8O_8N_4$. Nadeln.

Löslich in heißem Wasser mit dunkelroter Farbe. — Methylaminsalz $CH_5N + 2C_{13}H_8O_8N_4$. Rötlich goldgelbe Nadeln. F: 204°. Leicht löslich in warmem Wasser mit dunkelroter Farbe, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

4-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäuremethylester, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)-methylester $C_{14}H_{11}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäure und methylalkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (LINKE, *J. pr.* [2] **91**, 204). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). Verpufft bei raschem Erhitzen, färbt sich bei langsamem Erhitzen bei 75° carminrot, bei 178° hellgelb. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther.

4-[2.4-Dinitro-anilino]-benzoesäureäthylester, 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{15}H_{13}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Verpufft bei raschem Erhitzen; färbt sich bei langsamem Erhitzen bei 72° dunkelrot, bei 172° hellgelb (LINKE, *J. pr.* [2] **91**, 204). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

4-[1.4-Dioxy-naphthyl-(2)-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{13}O_4N = (HO)_2C_{10}H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 4-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-benzoesäure mit Titantrichlorid und Salzsäure in Eisessig (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 452). — Nadeln. Färbt sich an der Luft sofort rot.

N.N'-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäureäthylester] $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der thermischen Zersetzung einer durch Einw. von Formaldehyd-Lösung auf 4-Triazeno-benzoesäureäthylester entstehenden krystallinischen Verbindung (DIMROTH, PFISTER, *B.* **43**, 2765). Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Formaldehyd-Lösung (D., PF.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188°.

N.N'-Methylen-bis-[4-amino-benzonitril] $C_{15}H_{12}N_4 = CH_2(NH\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Formaldehyd-Lösung in Aceton (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 699). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 158°. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser.

N-[4-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim, Benzaldoxim-N-[4-carboxy-phenyläther] $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot CH{:}N({:}O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd auf die bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure mit Schwefelwasserstoff in alkal. Lösung entstehende 4-Hydroxylamino-benzoesäure (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 446). — Tafeln (aus Methanol). Zersetzt sich von 190° an, schmilzt bei 222°.

4-[2-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

a) Präparat von Pawlewski. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd unter nicht näher angegebenen Bedingungen (PAWLEWSKI, *B.* **44**, 1104). — Farblos. F: 246° bis 248°. Wird am Licht allmählich braun bis rot.

b) Präparat von Senier, Clarke. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (SENIER, CLARKE, *Soc.* **105**, 1917, 1922). — Gelbe Prismen (aus Alkohol oder Aceton). Zersetzt sich oberhalb 230°. Schwer löslich in Chloroform, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther. Geht im Sonnenlicht in eine gelbgrüne Form von etwas niedrigerem Zersetzungspunkt über. Farbänderung bei Temperaturwechsel: S., C.

4-[3-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 3-Nitro-benzaldehyd (PAWLEWSKI, *B.* **44**, 1104). — Farblos. F: 244—245°. Wird am Licht allmählich braun bis rot.

4-[4-Nitro-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 4-Nitro-benzaldehyd (PAWLEWSKI, *B.* **44**, 1104). — Hellgelb. F: 275—276°. Wird am Licht allmählich braun.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-benzoesäure-phenylester $C_{26}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-phenylester und 4-Phenyl-benzaldehyd (H. STOLTZENBERG, Dissertation [Halle 1911], S. 72). — Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Petroläther). Sintert bei 198°, ist zwischen 205° und 236° krystallinisch flüssig (ST.). Zeigt im krystallinisch-flüssigen Zustand positive Doppelbrechung (VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642).

4-[d-Campheryliden-(3)-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{19}O_3N = C_8H_{14}\langle{}^{C:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}_{CO}$. *B.* Aus [d-Campher]-chinon und 4-Amino-benzoesäure in Alkohol

(FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 892). — Braungelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 237°. $[\alpha]_D^{20}$: +422,8° (in Chloroform; c = 0,5). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Alkalilauge 4-[d-Campheryl-(3)-amino]-benzoesäure (s. u.).

4-[d-Campheryl-(3)-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{21}O_3N = C_8H_{14}<\overset{CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H}{\underset{CO}{|}}$.

B. Durch Reduktion von 4-[d-Campheryliden-(3)-amino]-benzoesäure mit Zinkstaub und verd. Alkalilauge (FORSTER, SPINNER, *Soc.* **115**, 893). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 239°. $[\alpha]_D^{20}$: +120,8° (in Chloroform; c = 0,5).

4-Salicylalamino-benzoesäureäthylester $C_{16}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 431)*. Zur Bildung der gelben Form aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Salicylaldehyd und zur Überführung der gelben Form in die rote vgl. RUNGE, D. R. P. 228666; *C.* **1910 II**, 1789; *Frdl.* **10**, 1121. — Die elektrische Leitfähigkeit der gelben Form im festen Zustand nimmt beim Belichten etwas zu (VOLMER, *Z. El. Ch.* **21**, 115). — Einw. von Jod auf die beiden Formen: MANCHOT, *A.* **388**, 109 Anm. 2.

4-[4-Oxy-benzalamino]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Tief braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich von 220° an, schmilzt bei 229—230° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **105**, 2469). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Belichten und bei Temperaturwechsel: S., F.

4-Anisalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 431)*. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197° (korr.) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 1172). Farbänderungen beim Erhitzen: S., F.

4-Phenacylamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2 Mol 4-Amino-benzoesäure und 1 Mol ω-Brom-acetophenon in siedendem Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1653). — Nadeln (aus Wasser). F: 211°. — Liefert mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig das Phenylhydrazon des ω-Phenylhydrazino-acetophenons.

Phenacylester $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 4-Phenacylamino-benzoesäure bei der Umsetzung von 4-Amino-benzoesäure mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von Kalilauge oder Natriumcarbonat in siedendem Alkohol (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Unlöslich in Natronlauge.

4-[6-Oxy-3-methyl-benzalamino]-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Gelbe bis gelborangefarbene, in dünnen Schichten farblose Krystalle. F: 265° (MANCHOT, *A.* **388**, 128).

Methylester $C_{16}H_{15}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. Orangegelbe, in dünnen Schichten farblose Tafeln. F: 162° (MANCHOT, *A.* **388**, 128).

Äthylester $C_{17}H_{17}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Existiert in einer gelben und einer roten Form.

a) Gelbe Form. *B.* Entsteht als primäres Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von 4-Amino-benzoesäureäthylester mit 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol und scheidet sich bei rascher Krystallisation aus (MANCHOT, *A.* **388**, 125). — Gelbe, in dünnen Schichten farblose, sechsseitige Tafeln. Wird gegen 80° rötlich, schmilzt bei 90°, wird teilweise wieder fest und schmilzt bei 101°. — $C_{17}H_{17}O_3N + HCl$. Gelb. Wird bei 150° rot, sintert bei 169°, schmilzt bei 191°. — $C_{17}H_{17}O_3N + HBr$. F: 207°.

b) Rote Form. *B.* Aus der gelben Form bei längerer Berührung mit der alkoh. Mutterlauge (M., *A.* **388**, 125). — Hellrote, in dünnen Schichten gelbe bis orangerote Prismen. Wird gegen 90° heller und sintert, schmilzt bei 101°. — $C_{17}H_{17}O_3N + HCl$. Gelb. Sintert bei 169°, schmilzt bei 191°. — $C_{17}H_{17}O_3N + HBr$. F: 215—216°.

4-[6-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-benzoesäureäthylester $C_{18}H_{19}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und 6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd in Alkohol (MANCHOT, *A.* **388**, 129). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 68°.

4-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol (SENIER, CLARKE, *Soc.* **99**, 2084). — Gelbe Krystalle. F: 298° (korr.; Zers.). Löslich in Chloroform, Methanol und Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. Farbänderungen bei Temperaturwechsel: S., C.

Äthylester $C_{20}H_{17}O_3N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Gelbe Nadeln. F: 140° (MANCHOT, *A.* **388**, 123).

4-[2-Äthoxy-naphthyl-(1)-methylenamino]-benzoesäure-äthylester $C_{22}H_{21}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Schwach grünlichgelbe, in dünner Schicht farblose Nadeln oder Blättchen. F: 103,5° (MANCHOT, *A.* **388**, 124).

2-[4-Carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) (?) $C_{13}H_9O_4N = (O:)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$(?). *B.* Neben 2.5-Bis-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) bei der Einw. von 3 Mol Chinon auf 2 Mol 4-Amino-benzoesäure (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 485). — Schwarze blättrige Masse. Schmilzt nicht bis 400°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig und Aceton mit brauner Farbe, löslich in heißem Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Wasser. — Gibt mit Zinn und Salzsäure das entsprechende Hydrochinon-Derivat, das sich sehr leicht wieder oxydiert. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

4-Vanillalamino-benzoesäure $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 432). B.* Aus Vanillin und 4-Amino-benzoesäure in Toluol und etwas Alkohol bei Siedetemperatur (WHEELER, *Am. Soc.* **35**, 977). — Gelbe Tafeln (aus Toluol) (WH.), gelbe Nadeln (aus Xylol) (SENIER, FORSTER, *Soc.* **107**, 457), rote Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser) (WH.); aus Alkohol erhält man neben gelben Krystallen auch orangerote Krystalle, die sich äußerst leicht in die gelben umwandeln (S., F.). F: 211—212° (WH.), 213—214° (korr.) (S., F.); das Hydrat schmilzt bei 104—106° (WH.). Farbänderungen beim Zerreiben, beim Abkühlen und beim Belichten: S., F.

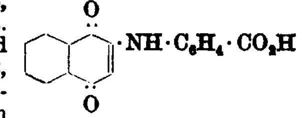
Äthylester $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 432).* F: 149° (RUNGE, D. R. P. 228666; *C.* **1910** II, 1789; *Frdl.* **10**, 1121), 145° (korr.) (WHEELER, *Am. Soc.* **35**, 977).

5-[4-Carboxy-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 489). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 350°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

O
$\cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$
$CH_3 \cdot$
O

5-[4-Carbäthoxy-anilino]-2-methyl-benzochinon-(1.4) $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_2(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Toluchinon und 4-Amino-benzoesäureäthylester in siedendem absolutem Alkohol (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 488). — Violette Tafeln (aus Aceton). F: 175° bis 176°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

4-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-benzoesäure, 2-[4-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol Naphthochinon-(1.4) und 1 Mol 4-Amino-benzoesäure (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 451, 452, 455, 456). — Existiert in 3 Modifikationen. Man erhält in konzentrierter wäßriger Lösung in der Wärme die gelbe Modifikation (Form I), in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte die rote trikline Modifikation (Form II), in alkoh. Lösung die rote rhombische Modifikation (Form III). Form I entsteht aus den Formen II und III beim Erhitzen auf höhere Temperatur oder beim Umkrystallisieren aus Nitrobenzol. Form II entsteht aus den Formen I und III beim Umkrystallisieren aus Eisessig. Geringe Mengen der Form III entstehen beim Sublimieren der Formen I und II im Kohlendioxyd-Strom; Gemische aus den Formen I und III erhält man beim Umkrystallisieren aller drei Formen aus Alkohol.



a) Gelbe Modifikation (Form I). *B.* s. o. — Orangegelbe bis bronzefarbige, anscheinend rhombische Nadeln mit starkem Metallglanz (aus Nitrobenzol). F: 319° (im zugeschmolzenen, mit CO_2 gefüllten Röhrchen) (H., *J. pr.* [2] **90**, 452). Sublimiert teilweise bei 250°. Löslich in Nitrobenzol, Eisessig und Phenol, schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester und Toluol, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol. — Umwandlung in die beiden anderen Formen s. o. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

b) Rote trikline Modifikation (Form II). *B.* s. o. — Purpurrote metallglänzende, trikline Blättchen (aus Eisessig). Wandelt sich beim Erhitzen auf 178° in die gelbe Modifikation um (H., *J. pr.* [2] **90**, 455). Weitere Umwandlungen s. o.

c) Rote rhombische Modifikation (Form III). *B.* s. o. — Rubinrote rhombische Nadeln. Wandelt sich beim Erhitzen auf 250—280° in die gelbe Form um (H., *J. pr.* [2] **90**, 457). Weitere Umwandlungen s. o.

Die drei Modifikationen stimmen in ihrem chemischen Verhalten überein und bilden die gleichen Salze, die gleichen Ester und das gleiche Acetylderivat (H., *J. pr.* [2] **90**, 450). Oxydation mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber führt zu Phthalsäure. Bei der Reduktion mit Titantrichlorid und Salzsäure in Eisessig erhält man 4-[1.4-Dioxy-naphthyl-(2)-amino]-benzoesäure.

Salze: HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 457. — $NH_4C_{17}H_{10}O_4N + aq$. Rote Krystalle. F: 304° (im geschlossenen Röhrchen). — $AgC_{17}H_{10}O_4N + H_2O$. Rote Nadeln. F: 323—324° (im geschlossenen Röhrchen). — Magnesiumsalz. Rote metallglänzende Nadeln. Zersetzt sich allmählich bei 256°. — Calciumsalz. Bronzeglänzende Nadeln. Zersetzt sich allmählich

bei ca. 270°. — $Ba(C_{17}H_{10}O_4N)_2 + 5H_2O$. Rote metallglänzende Nadeln. Zersetzt sich allmählich bei 250°. — Aluminiumsalz. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt nicht bis 400°. — Bleisalz. Purpurrot, krystallinisch. Schmilzt nicht bis 400°.

Methylester, 2-[4-Carbomethoxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{18}H_{13}O_4N = C_{10}H_5(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Rote metallglänzende Krystalle. Schmilzt im offenen Röhrchen bei 232—233°, im geschlossenen bei 239° (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 460).

Äthylester, 2-[4-Carbäthoxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_{19}H_{15}O_4N = C_{10}H_5(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Hellrote Blättchen. Schmilzt im offenen Röhrchen bei 185°, im geschlossenen Röhrchen bei 189° (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 459).

b) Durch Kupplung mit Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren entstandene N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

4-Formamino-benzonitril $C_8H_6ON_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und konz. Ameisensäure (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1496). — Krystalle (aus Wasser). F: 188—189° (korr.) im geschlossenen Röhrchen.

4-Acetamino-benzoesäure $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 432)*. *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen nach Verabreichung von 4-Amino-benzaldehyd oder 4-Amino-benzoesäure (ELLINGER, HENSEL, *H.* **91**, 30, 37); Einfluß von Essigsäure, Brenztraubensäure und Acetessigsäure auf die Bildung aus 4-Amino-benzaldehyd und 4-Amino-benzoesäure im Kaninchen-Organismus: HENSEL, *H.* **93**, 401. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid [4-Diacetylamino-benzoesäure]-anhydrid (S. 577) (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2580).

4-Chloracetamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 432)*. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

4-Acetamino-benzoesäure-l-bornylester $C_{19}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17}$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-l-bornylester mit Acetanhydrid (HINTIKKA, MELANDER, *C.* **1919 I**, 836). — Tafeln (aus Alkohol). F: 158°.

4-Acetamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] mit Acetylchlorid (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 138). — Dickflüssiges Öl. — $C_{15}H_{22}O_3N_2 + HI$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 146—147°.

4-Acetamino-benzoesäure-[β-methylanilino-äthylester] $C_{18}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Acetylierung von 4-Amino-benzoesäure-[β-methylanilino-äthylester] (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2014). — F: 132°. Schwer löslich in Alkohol.

N-Methyl-N-[β-(4-acetamino-benzoyloxy)-äthyl]-N'-acetyl-p-phenylendiamin $C_{20}H_{23}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von N-Methyl-N-[β-(4-amino-benzoyloxy)-äthyl]-p-phenylendiamin (S. 569) (v. BRAUN, KIRSCHBAUM, *B.* **52**, 2015). — Schuppen (aus Alkohol). F: 146°.

4-Chloracetamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{15}H_{21}O_3N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Schütteln von 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] mit Chloracetylchlorid, Natronlauge und Benzol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 139). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63—64,5° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

4-Acetamino-benzamid $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzonitril durch Einw. von Wasserstoffperoxyd in schwach alkalischer Lösung bei 100° (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1496). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 274,5°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Nitrobenzol, sehr wenig in heißem Benzol, unlöslich in siedendem Äther, Chloroform und Aceton (B., W., *Am. Soc.* **34**, 695).

4-Chloracetamino-benzamid $C_9H_9O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzamid und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in essigsaurer Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1443). — Nadeln (aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniak). F: 241—243° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

1-[4-Chloracetamino-benzamino]-anthrachinon $C_{23}H_{15}O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon durch Behandlung mit 4-Nitrobenzoylchlorid, Reduktion und Umsetzung mit Chloracetylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* **1916 I**, 778; *Frdl.* **12**, 505). — Gibt beim Kochen mit Pyridin und Nitrobenzol eine Pyridiniumverbindung (s. bei Pyridin, Syst. No. 3051).

4-Chloracetamino-benzoylharnstoff $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoylharnstoff und Chloracetylchlorid in geschmolzener

Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2431). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 275—280°. Löslich in siedendem Eisessig.

4-Acetamino-benzonitril $C_9H_8ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ *(S. 433)*. *B.* {Durch Kochen .... (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* **25**, 482}; B., WISE, *Am. Soc.* **32**, 1496). — F: 205,5° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton und in siedendem Wasser, Chloroform, Essigester und Nitrobenzol, schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig und in siedendem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff (B., W., *Am. Soc.* **34**, 694).

4-[Isoamyl-acetyl-amino]-benzoesäure $C_{14}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_5H_{11}) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von 4-Isoamylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid und Natronlauge (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3835). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 176—177°. Löst sich in Wasser bei längerem Kochen.

4-[Phenacyl-acetyl-amino]-benzoesäure $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 4-Phenacylamino-benzoesäure mit 10 Tln. Acetanhydrid (SCHOLTZ, *B.* **51**, 1653). — Blättchen (aus Wasser). F: 176°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4-{[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-acetyl-amino}-benzoesäure $C_{19}H_{13}O_5N = C_{10}H_5(:O)_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)-amino]-benzoesäure und Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure in der Kälte (HAUSCHKA, *J. pr.* [2] **90**, 461). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 310°.

[4-Diacetylamino-benzoesäure]-anhydrid $C_{22}H_{20}O_7N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Acetamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2580). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). F: 253—254°. Schwer löslich in Toluol, Essigester, Chloroform und Ligroin. Löst sich in Aceton und heißem Alkohol unter Wasseraufnahme. — Gibt bei der Einw. von Alkalien 4-Acetamino-benzoesäure.

4-Benzamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ *(S. 433)*. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge, Dimethylanilin oder Chinolin (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2577). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid Essigsäure-[4-benzamino-benzoesäure]-anhydrid (s. u.) (H., T.; vgl. H., *B.* **46**, 3975).

Essigsäure-[4-benzamino-benzoesäure]-anhydrid $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2578; H., *B.* **46**, 3975, 3979). — Mikrokrystallines Pulver (aus Chloroform + Ligroin), Nadeln (aus Benzol). Erweicht bei 150—155°, wird wieder fest und schmilzt bei ca. 240° (H., T.). — Spaltet beim Erhitzen Acetanhydrid ab (H., T.). Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (H., T.) und bei der Einw. von Phenylhydrazin (H.) 4-Benzamino-benzoesäure.

Benzoesäure-[4-benzamino-benzoesäure]-anhydrid $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung (HELLER, *B.* **46**, 3978). — Körner (aus Aceton + Ligroin). Schmilzt bei 128°, wird wieder fest und schmilzt erneut gegen 210°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Benzamino-benzoesäure. Liefert mit Phenylhydrazin in Äther 4-Benzamino-benzoesäure-phenylhydrazid.

4-Benzamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] und Benzoylchlorid in siedendem Benzol (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 139). — $C_{20}H_{24}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 189°.

4-[4-Nitro-benzamino]-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{23}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 139).

4-Benzamino-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid], 1-[4-Benzamino-benzamino]-anthrachinon $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* **1911** II, 1622; *Frdl.* **10**, 654). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 315°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe gelb.

4-Benzamino-benzonitril $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1497). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—170,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Aceton und heißem Alkohol, löslich in Chloroform, Essigester und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser und in Äther (B., W., *Am. Soc.* **34**, 695).

4-[4-Nitro-benzamino]-benzonitril $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und 4-Nitro-benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (BOGERT,

Wise, *Am. Soc.* 34, 695). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 258—259° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Nitrobenzol, löslich in Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Oxalsäure - methylester - [4 - cyan - anilid], 4 - Cyan - oxanilsäuremethylester $C_{10}H_8O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Dimethyloxalat bei 110° (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 32, 1498). — Blättchen (aus Methanol). F: 208,5—209,5° (korr.).

Oxalsäure-äthylester-[4-cyan-anilid], 4-Cyan-oxanilsäureäthylester $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Diäthyloxalat bei 110° (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 32, 1498). — Prismen (aus Alkohol). F: 188,5—189° (korr.).

Oxalsäure-amid-[4-cyan-anilid], [4-Cyan-phenyl]-oxamid $C_9H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-oxanilsäureäthylester durch Erwärmen mit konz. Ammoniak (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 697). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 300°. Löslich in heißem Nitrobenzol, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

Oxalsäure - anilid-[4 - cyan - anilid], 4-Cyan-oxanilid $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Cyan-oxanilsäureäthylester beim Kochen mit Anilin und Zinkchlorid (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 697). — Krystalle (aus Alkohol). F: 246° (unkorr.). Löslich in kaltem Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther.

N.N'- Oxalyl - bis-[4-amino-benzonitril], 4.4'-Dicyan-oxanilid $C_{16}H_{10}O_2N_4 = NC\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4 - Amino - benzonitril und Diäthyloxalat bei 160—210° (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 32, 1498). — Schmilzt nicht bis 288°. Sehr wenig löslich oder unlöslich in organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

Succinanilsäure - [carbonsäure - anthrachinonyl - (1) - amid] - (4) $C_{25}H_{18}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon und 1 Mol Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. — Färbt Baumwolle aus violetter Küpe gelb.

Bernsteinsäure - mono - [4 - cyan - anilid], 4 - Cyan - succinanilsäure $C_{11}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Chloroform (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 697). — Prismen (aus Wasser). F: 213—214° (unkorr.). Löslich in Aceton, siedendem Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid N-[4-Cyan-phenyl]-succinimid. — Gibt mit Eisenchlorid eine rötlichbraune Färbung. — $AgC_{11}H_9O_3N_2$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in wäßr. Ammoniak.

Methylester $C_{12}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. Blättchen (aus verd. Methanol). F: 155—156° (korr.) (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 698). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

Äthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 111° (korr.) (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 698). Leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

4 - [2 - Carboxy - benzamino] - benzonitril, N-[4-Cyan-phenyl]-phthalamidsäure $C_{15}H_{10}O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Phthalsäureanhydrid in siedendem Chloroform (Bogert, Wise, *Am. Soc.* 34, 698). — Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 163° (Bad 145°). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Eisessig, Chloroform, siedendem Aceton, Benzol und Wasser. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Acetanhydrid N-[4-Cyan-phenyl]-phthalimid.

c) Durch Kupplung mit Oxy- und Oxo-carbonsäuren, Oxy- und Oxo-aminen und Aminocarbonsäuren entstandene N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-dicarbonsäure-(4.4') $C_{15}H_{12}O_4N_2S = CS(NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Pyridin und Jod (Fry, *Am. Soc.* 35, 1544). — Kreidiges Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Kalilauge.

4 - Carbäthoxy - carbanilsäure - [2-carbomethoxy - phenylester], [4 - Carbäthoxy-anilinoformyl]-salicylsäuremethylester $C_{18}H_{17}O_6N = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Chlorformylsalicylsäuremethylester und 4-Amino-benzoesäureäthylester in Äther oder Pyridin (Einhorn, v. Bagh, *B.* 43, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Löst sich in Natronlauge bei gewöhnlicher

Temperatur, in Sodalösung bei 35° allmählich unter Zersetzung. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 130—140° in 3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin über.

4-Carbäthoxy-carbanilsäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Pth.* 76, 282.

N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-N'-guanyl-guanidin, ω-[4-Carbäthoxy-phenyl]-biguanid $C_{11}H_{15}O_2N_5 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 4-Amino-benzoesäureäthylester und Dicyandiamid in siedendem Wasser (COHN, *J. pr.* [2] 84, 403). — Wasserfreie Krystalle oder Blätter mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 177—178°, wasserhaltig bei 173° unter Ammoniak-Entwicklung. Fast unlöslich in siedendem Benzol. — Schmeckt sehr bitter. — **Hydrochlorid.** Blättchen oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — **Pikrat.** Gelb. F: 196—197°.

4-Carbäthoxyamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{24}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$. Physiologische Wirkung: FROMHERZ, *Ar. Pth.* 76, 288.

4-Carbäthoxyamino-benzamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Carbäthoxyamino-benzonitril mit sodaalkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 695). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 232,5° und wird kurz darauf infolge Zersetzung wieder fest. Löslich in kaltem Eisessig und Alkohol und in heißem Benzol und Wasser, schwer löslich in Äther, Aceton und Chloroform.

4-Chlorformylamino-benzoesäure-anthrachinonyl-(1)-amid, 1-[4-Chlorformylamino-benzamino]-anthrachinon $C_{22}H_{13}O_4N_2Cl = ClCO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon und Phosgen in Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654). — Gelb. Hochschmelzend.

4-Ureido-benzamid $C_8H_9O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzamid und Kaliumcyanat in essigsaurer Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2438). — Prismen (aus verd. Ammoniak). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 240—242° (Zers.), wird wieder fest und ist bei 275° wieder klar geschmolzen. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aceton und Benzol.

4-[ω-Chloracetyl-ureido]-benzamid $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Ureido-benzamid und Chloracetylchlorid in geschmolzener Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2438). — Tafeln und Prismen (aus verd. Alkohol). Erweicht von 210° an unter Dunkelfärbung, zersetzt sich bei 236—237°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Natronlauge.

4-[ω-Anthrachinonyl-(2)-ureido]-benzoesäure-anthrachinonyl-(1)-amid $C_{36}H_{21}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Durch Umsetzung von 1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon (s. S. 570) mit Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654) oder mit Anthrachinonyl-(2)-isocyanat (H. F., D. R. P. 231853; *C.* 1911 I, 938; *Frdl.* 10, 661) in siedendem Nitrobenzol. — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Färbt Baumwolle aus violetter Küpe gelb.

4-[ω-Anthrachinonyl-(2)-ureido]-benzoesäure-anthrachinonyl-(2)-amid $C_{36}H_{21}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 2-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon und Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* 1911 II, 1622; *Frdl.* 10, 654). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. — Färbt Baumwolle aus roter Küpe gelb.

4-Carbäthoxyamino-benzonitril, 4-Cyan-carbanilsäureäthylester, 4-Cyanphenylurethan $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumcarbonat in heißem Alkohol (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117° (korr.). Zeigt schwachen Ananasgeruch. Löslich in siedendem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit sodaalkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 4-Carbäthoxyamino-benzamid.

4-Ureido-benzonitril, 4-Cyan-phenylharnstoff $C_8H_7ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem 4-Amino-benzonitril und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 696). — Nadeln (aus Wasser). F: 207,5—208,5° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in siedendem Aceton und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[4-cyan-phenyl]-harnstoff $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Phenylisocyanat in Benzol bei 100° (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 696). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol, löslich in Chloroform und heißem Benzol, schwer löslich in Äther und Wasser.

N.N'-Bis-[4-cyan-phenyl]-harnstoff $C_{15}H_{10}ON_4 = CO(NH\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Phosgen in Benzol + Toluol (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 696). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 273° (unkorr.). Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, Chloroform und Äther.

4-Carboxy-anilinoessigsäureamid, N-[4-Carboxy-phenyl]-glycinamid, Phenylglycinamid-p-carbonsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-amino-benzoesaurem Natrium und Chloracetamid bei Gegenwart von Natriumjodid in siedendem verdünntem Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 3001). — Prismen (aus Alkohol). F: 251°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Sodalösung.

4-Carbäthoxy-anilinoessigsäureamid, N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-glycinamid, Phenylglycinamid-p-carbonsäureäthylester $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Chloracetamid bei Gegenwart von Natriumjodid in siedendem Alkohol, neben 1.4-Bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-2.5-dioxo-piperazin (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2997). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 142°.

4-Carbäthoxy-anilinoessigsäure-[diäthylaminomethylamid], N-[4-Carbäthoxy-phenyl]-glycin-diäthylaminomethylamid $C_{16}H_{25}O_3N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylglycinamid-p-carbonsäureäthylester, Formaldehyd-Lösung und Diäthylamin in siedendem Alkohol (EINHORN, SEUFFERT, *B.* **43**, 2998) — Prismen (aus Essigester + Gasolin). F: 97—98°.

4-Lactylamino-benzoesäure, Milchsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von 4-Amino-benzoesäure und Milchsäure (SALKOWSKI, *B.* **50**, 641). Durch Erhitzen von 4-Amino-benzoesäureäthylester mit Milchsäure und nachfolgende Verseifung mit Natronlauge (S., *B.* **50**, 638). — Nadeln (aus Wasser). F: 215°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Wird beim Kochen mit 1n-Salzsäure oder mit 1n-Natronlauge in 4-Amino-benzoesäure und Milchsäure gespalten. — Fällungsreaktionen: S., *B.* **50**, 639. — $Cu(C_{10}H_{10}O_4N)_2$ (bei 105°). Krystallpulver. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$ (bei 105°).

Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 435*). Als Diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4') beschreibt PURGOTTI (*G.* **44** I, 387) eine aus Alkohol in Blättchen krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkt 253—254°[1]), die aus den Natriumsalzen der 4-Amino-benzoesäure und der 2-Chlor-benzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Natriumdicarbonat in siedendem Amylalkohol erhalten wurde.

4-Nitro-diphenylamin-dicarbonsäure-(2.4') $C_{14}H_{10}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus den Natriumsalzen der 4-Amino-benzoesäure und der 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver und Natriumdicarbonat in siedendem Amylalkohol (PURGOTTI, *G.* **44** I, 388). — F: ca. 314°.

4-[Carbäthoxysalicoylamino]-benzoesäureäthylester $C_{19}H_{19}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester und Carbäthoxysalicylsäurechlorid in Äther unter Eiskühlung (EINHORN, v. BAGH, *B.* **43**, 335). — Tafeln (aus Alkohol). F: 90—92° nach vorherigem Erweichen. — Geht beim Erhitzen auf 160—200° in 3-[4-Carbäthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4298) über.

4-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 435*). *B.* Durch Verseifung des Äthylesters mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 272530; *C.* **1914** I, 1470; *Frdl.* **11**, 160). — F: 185° (Zers.).

Methylester, Acetessigsäure-[4-carbomethoxy-anilid] $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* analog dem Äthylester (s. u.). — F: 119° (BAYER & Co., D. R. P. 273321; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 172).

Äthylester, Acetessigsäure-[4-carbäthoxy-anilid] $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigester und 4-Amino-benzoesäureäthylester in siedender

[1]) Vgl. indessen die abweichenden Angaben im *Hptw.*

Solventnaphtha (BAYER & Co., D. R. P. 273321; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 172). — Krystalle. F: 125°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

Benzylester $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* analog dem Äthylester (S. 580). — F: 129° (BAYER & Co., D. R. P. 273321; *C.* **1914** I, 1792; *Frdl.* **12**, 172).

4-[Anthrachinon-carboyl-(2)-amino]-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid] $C_{36}H_{20}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus Anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid und 1-[4-Amino-benzamino]-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* **1911** II, 1622; *Frdl.* **10**, 654). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 280°. Sehr wenig löslich in Nitrobenzol. — Färbt Baumwolle aus schwarzvioletter Küpe gelb.

4′ (oder 2′)-Nitro-2′ (oder 4′)-amino-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2′.4′-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) (S. 572) durch Reduktion mit 1,2 Tln. $Na_2S + 9H_2O$ in siedendem Wasser (LINKE, *J. pr.* [2] **91**, 205). — Rotbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 225°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunschwarzer, in konz. Salpetersäure mit gelbbrauner, in konz. Salzsäure mit hellgelber, in konz. Natronlauge mit kirschroter Farbe. — $C_{13}H_{11}O_4N_3 + HCl$. Gelbbraunes Pulver. Zersetzt sich bei 195°. Löslich in heißem Wasser. — $NaC_{13}H_{10}O_4N_3$ (bei 100°).

2′.4′-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_2N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2′.4′-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4) durch Reduktion mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (LINKE, *J. pr.* [2] **91**, 206). — Weißes Pulver. Zersetzt sich bei 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Färbt sich an der Luft sofort dunkelviolett. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. — $C_{13}H_{13}O_2N_3 + 2HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei 175—180°. Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft violett. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther. Unlöslich in konz. Salzsäure; die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen schwach violett; die kirschrote Lösung in konz. Salpetersäure wird beim Erwärmen hellgelb; die farblose Lösung in konz. Natronlauge wird beim Verdünnen gelb. Gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

2-Methylanilino-5-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 146). — Dunkelrote Blättchen. Löslich in Sodalösung.

2.5-Bis-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{14}O_6N_2 = (O:)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 3 Mol Chinon und 2 Mol 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 479). — Violettstichig braune Nadeln oder Blättchen (aus Nitrobenzol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Nitrobenzol mit roter Farbe, schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Essigester und Aceton, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und heißer konzentrierter Salzsäure ein sehr unbeständiges Hydrochinonderivat. — Löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure mit blutroter Farbe. — $Ag_2C_{20}H_{12}O_6N_2 + 2H_2O$. Braunschwarze Blättchen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. — $BaC_{20}H_{12}O_6N_2$. Braunschwarzes Pulver.

2.5-Bis-[4-carbomethoxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{22}H_{18}O_6N_2 = (O:)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol 4-Amino-benzoesäuremethylester mit 3 Mol Chinon in Alkohol oder durch Einw. von Chinon in siedendem Alkohol auf die Verbindung aus 4-Amino-benzoesäuremethylester und Chinon (S. 566) (SIEGMUND, *J. pr.* [2] **82**, 413). — Braune Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in heißem Chloroform und Pyridin, löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

2.5-Bis-[4-carbäthoxy-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{22}O_6N_2 = (O:)_2C_6H_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-[4-carboxy-anilino]-benzochinon-(1.4) durch Behandeln mit absol. Alkohol und überschüssigem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad oder durch Kochen mit überschüssigem Äthyljodid in Benzol (SUCHANEK, *J. pr.* [2] **90**, 482). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 280°. Löslich in Nitrobenzol, Eisessig, Essigester und warmem Benzol mit roter Farbe, schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser erfolgt Verseifung.

Hydroxymethylat des 4-Dimethylaminoacetamino-benzoesäure-anthrachinonyl-(1)-amids $C_{26}H_{25}O_5N_3 = (CH_3)_3N(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. — Chlorid. *B.* Aus 1-[4-Chloracetamino-benzamino]-anthrachinon und Trimethylamin in

Nitrobenzol bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 290984; *C.* 1916 I, 778; *Frdl.* 12, 505). Hellgelb. Löslich in Wasser. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb.

4-[4-Amino-benzamino]-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{20}H_{25}O_3N_3$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-[4-Nitro-benzamino]-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] (S. 577) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 139). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°. — $C_{20}H_{25}O_3N_3$ + HCl. Nadeln. F: 221°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

d) Durch Kupplung mit anorganischen Verbindungen entstandene N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

4-[β-Oxy-äthansulfonylamino]-benzoesäure, 4-Isäthionylamino-benzoesäure $C_9H_{11}O_5NS$ = $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure oder 4-Amino-benzoesäureäthylester in ca. 50%iger Isäthionsäure auf dem Wasserbad und nachfolgendes Erhitzen auf ca. 140° (SALKOWSKI, *B.* 49, 1377, 1379). — Blättchen oder Tafeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 260°. Schwer löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Wirkt nicht anästhetisch (S., *B.* 49, 1379). Über Verhalten im Organismus des Kaninchens vgl. S., *Bio. Z.* 79, 93. — $NaC_9H_{10}O_5NS$ + aq. Tafeln (aus Wasser) (S., *B.* 49, 1378). — $AgC_9H_{10}O_5NS$ (bei 110°). Krystallinisch (S.).

4-Benzolsulfamino-benzonitril $C_{13}H_{10}O_2N_2S$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzonitril und Benzolsulfochlorid (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 32, 1498). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175—176° (korr.).

4-Methylnitrosamino-benzoesäuremethylester $C_9H_{10}O_3N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure auf 4-Methylamino-benzoesäuremethylester (KLAUS, BAUDISCH, *B.* 51, 1046). Neben 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäuremethylester bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 4-Dimethyl-amino-benzoesäuremethylester (K., B., *B.* 51, 1042). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115,5°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in konzentrierter, unlöslich in verd. Salzsäure. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Methyl-amino-benzoesäure, beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure den entsprechenden Methylester. Verseifung mit Natronlauge: K., B., *B.* 51, 1043.

4-Methylnitrosamino-benzoesäureäthylester $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 437)*. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäureäthylester durch Kochen mit Dimethylsulfat und Sodalösung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natriumnitrit und Salzsäure (KLAUS, BAUDISCH, *B.* 51, 1045). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 55,5°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Methylamino-benzoesäure.

4-Äthylnitrosamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2$ = $ON\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 437)*. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf [4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyd (S. 572) (BAUDISCH. *B.* 51, 1057). — F: 192—193°.

Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzoesäure.

2-Chlor-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. *(S. 438)*. *B.* Bildung der Acetylverbindung s. im folgenden Artikel. — F: 213° (Zers.) (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 136). Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_6O_2NCl$ + HCl. Blaßgelbe Krystalle. F: 185°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), Cl (2-Stellung), NH_2 (unten)]

2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NCl$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot CO_2H$ *(S. 438)*. *B.* Durch Oxydation von 2-Chlor-4-acetamino-toluol oder von 2-Chlor-4-acetamino-benzaldehyd mit Kaliumpermanganat in siedender wäßriger Lösung (BLANKSMA, *C.* 1910 I, 260). Durch Oxydation von 2.ω-Dichlor-4-acetamino-acetophenon mit Permanganat in Magnesiumsulfat-Lösung bei 85—90° (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 135).

3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel *(S. 438)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-4-dimethylamino-benzyl-alkohol mit Formaldehydlösung und konz. Salzsäure (v. BRAUN, *B.* 49, 1106). — $2C_9H_{10}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelb. F: 190°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), Cl (3-Stellung), $N(CH_3)_2$ (unten)]

2-Brom-4-amino-benzoesäure $C_7H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-4-acetamino-benzoesäure durch Kochen mit Salzsäure (BLANKSMA, *C.* 1910 I, 260). — Nadeln (aus Wasser). F: 202° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), Br (2-Stellung), NH_2 (unten)]

2-Brom-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_8O_3NBr$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 2-Brom-4-acetamino-toluol und von 2-Brom-

4-acetamino-benzaldehyd mit Permanganat in wäßr. Lösung (BLANKSMA, C. 1910 I, 260). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

2 (oder 3) - Brom - 4 - acetamino-benzonitril $C_9H_7ON_2Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CN$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzonitril und Brom in warmem Eisessig (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **34**, 700). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161,5—162,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Äther und Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig in Wasser.

2.5 - Dibrom - 4 - amino - benzoesäure $C_7H_5O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von ω-Chlor-2.5-dibrom-4-acetamino-acetophenon mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (KUNCKELL, C. 1912 I, 135). — Nadeln. Schmilzt nicht bis 350°. — Gibt beim Diazotieren und Reduzieren mit Alkalistannit-Lösung 2.5-Dibrom-benzoesäure.

CO_2H · Br · Br · NH_2

3.5 - Dibrom - 4 - amino - benzoesäure $C_7H_5O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 438*). Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 330° (Zers.); sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (KOOPAL, *R.* **34**, 150). — Gibt mit überschüssigem Brom in ammoniakalischer Lösung 2.4.6-Tribrom-anilin (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 50).

CO_2H · Br · Br · NH_2

2 - Jod - 4 - amino - benzoesäure $C_7H_6O_2NI$, s. nebenstehende Formel (*S. 438*). *B.* Aus 2 - Jod - 4 - nitro - benzoesäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 446). — Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol.

CO_2H · I · NH_2

2 - Nitro - 4 - amino - benzoesäure $C_7H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 439*). *B.* {Durch Oxydation von 2-Nitro-4-acetamino-toluol .... (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 847}; vgl. WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 446). — Bronzefarbige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 232° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser.

CO_2H · NO_2 · NH_2

Äthylester $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 439*). *B.* Durch Erhitzen von 2-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge oder mit alkoh. Schwefelsäure (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 448). — F: 130°.

2 - Nitro - 4 - acetamino - benzoesäure $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (*S. 440*). Prismen (aus Wasser). F: 217° (unter schwacher Zersetzung) (WHEELER, JOHNS, *Am.* **44**, 446). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, siedendem Benzol und Wasser. — Liefert bei der Verseifung mit verdünnter oder konzentrierter Salzsäure neben 2-Nitro-4-amino-benzoesäure beträchtliche Mengen 3-Nitro-anilin.

3 - Nitro - 4 - amino - benzoesäure $C_7H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 440*). *B.* Aus 4-Fluor-3-nitro-benzoesäure und alkoh. Ammoniak bei 130° bis 150° (SLOTHOUWER, *R.* **33**, 338). Durch Kochen von 3-Nitro-4-amino-benzonitril mit Eisessig-Schwefelsäure (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2232). Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzonitril beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1497). — F: 286° (Zers.) (SL.); zersetzt sich im geschlossenen Röhrchen bei 290—291° (BOG., W.).

CO_2H · NO_2 · NH_2

Methylester $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbe Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 199,5—200° (B., ST., M.-S., *B.* **49**, 2232).

3-Nitro-4-amino-benzonitril $C_7H_5O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzonitril und alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° (B., ST., M.-S., *B.* **49**, 2232). — Gelbe Nadeln. F: 159—160°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton und Benzol.

3 - Nitro - 4 - dimethylamino - benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ (*S. 441*). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Sulfat des [4-Dimethylamino-benzoesäure]-N-oxyds (S. 571) (BAUDISCH, *B.* **51**, 1053). — F: 222—223°.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 442*). *B.* Neben 4-Methylnitrosamino-benzoesäuremethylester bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 4-Dimethylamino-benzoesäuremethylester in der Kälte (KLAUS, BAUDISCH, *B.* **51**, 1042). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäuremethylester und stickoxydhaltiger Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 10—15° (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 176). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 74—75° (EI., U.), 74° (K., B.).

β-Diäthylamino-äthylester $C_{15}H_{23}O_4N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 442).* Vgl. dazu EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 176.

3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 442). B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Sulfat des [4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyds (S. 572) (BAUDISCH, *B.* 51, 1058).

3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$ *(S. 442). B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf das Sulfat des [4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyds (S. 572) (BAUDISCH, *B.* 51, 1058).

3-Nitro-4-anilino-benzonitril, 2-Nitro-4-cyan-diphenylamin $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$ *(S. 443). B.* Durch Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* 49, 2229). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 3-Nitro-4-oxy-benzonitril mit p-Toluolsulfochlorid und Diäthylanilin auf dem Wasserbad und Kochen der in Äther löslichen Anteile des Reaktionsprodukts mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol (B., *B.* 50, 1344).

3-Nitro-4-chloracetamino-benzoesäureäthylester $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäureäthylester *(Hptw., S. 441)* und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 168). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder aus Benzol + Petroläther). F: 102°.

3-Nitro-4-acetamino-benzamid $C_9H_9O_4N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzonitril durch Erhitzen mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung, Zufügen von Acetanhydrid und Eindampfen der Reaktionslösung (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 34, 700). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht und sublimiert bei 215°, F: 239,5° (im geschlossenen Röhrchen). Löslich in heißem Alkohol und in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Chloroform, unlöslich in Äther und siedendem Benzol.

3-Nitro-4-acetamino-benzonitril $C_9H_7O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Acetamino-benzonitril und Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure in der Kälte (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* 32, 1497). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131,5° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.4-Diamino-benzonitril; bei der Reduktion mit Zinn und Eisessig erhält man 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-amid (B., W., *Am. Soc.* 34, 701). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (B., W., *Am. Soc.* 32, 1497).

3-Nitro-4-[diäthylaminoacetamino]-benzoesäureäthylester $C_{15}H_{21}O_5N_3 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-4-chloracetamino-benzoesäureäthylester und Diäthylamin in siedendem Benzol (EINHORN, UHLFELDER, *A.* 371, 170). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterhalb 35° 3-Amino-4-[diäthylaminoacetamino]-benzoesäureäthylester, bei höherer Temperatur 2-Diäthylaminomethyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure $C_8H_7O_6N_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 445). B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäuremethylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REVERDIN, *J. pr.* [2] 81, 178; *Bl.* [4] 7, 131).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H oben, $O_2N\cdot$ und $\cdot NO_2$ seitlich, $NH\cdot CH_3$ unten]

3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure $C_8H_6O_7N_4 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure und Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure (REVERDIN, *J. pr.* [2] 81, 178; *Bl.* [4] 7, 131). — Gelbe Nadeln. F: 176°.

Methylester $C_9H_8O_7N_4 = ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 446).* Gibt mit Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäuremethylester (REVERDIN, *J. pr.* [2] 81, 177; *Bl.* [4] 7, 131).

3.5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure $C_8H_6O_8N_4 = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2H$ *(S. 446). B.* In geringer Menge bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf Dimethyl-p-toluidin, neben 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol (REVERDIN, *J. pr.* [2] 83, 168; *Bl.* [4] 9, 47). Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf 3.5-Dinitro-4-methylnitramino-toluol bei gewöhnlicher Temperatur oder bei —10° (R., *J. pr.* [2] 83, 170; *Bl.* [4] 9, 48). — F: 204°.

Methylester $C_9H_8O_8N_4 = O_2N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 447). B.* Aus 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäuremethylester durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur (REVERDIN, *J. pr.* [2] 81, 177; *Bl.* [4] 7, 131). — Gibt mit konz.

Schwefelsäure auf dem Wasserbad 3.5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure und 3.5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure; durch 24-stdg. Einw. bei gewöhnlicher Temperatur erhält man die Methylester dieser Säuren; bei längerer Einw. bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt teilweise Verseifung.

3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure $C_9H_8O_8N_4 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ *(S. 447)*. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,48) auf Diäthyl-p-toluidin, neben 3.5-Dinitro-4-äthylnitramino-toluol (REVERDIN, *J. pr.* [2] **83**, 168; *Bl.* [4] **9**, 47). — F: 187°.

Derivat eines Schwefelanalogons der 4-Amino-benzoesäure.

[4-Dimethylamino-thiobenzoesäure]-anilid $C_{15}H_{16}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid und Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol oder in siedender Solventnaphtha (Kp: 125—135°) (RIVIER, SCHNEIDER, *Helv.* **2**, 719). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Löslich in Salzsäure und in 8—10%iger Natronlauge, unlöslich in verd. Essigsäure.

Derivat einer Aminobenzoesäure mit unbekannter Stellung der Aminogruppe.

x-Anilino-benzoesäure, Diphenylamin-carbonsäure-(x) $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Alkylmagnesiumjodid auf Diphenylamin einwirken und behandelt das entstandene Öl bei 270° mit Kohlendioxyd bei Abwesenheit eines Lösungsmittels (ODDO, *G.* **41** I, 267). — Schuppen (aus Wasser und Alkohol). F: 152°. Löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt mit einer Spur Salpetersäure bezw. mit sehr verd. Kaliumnitrat-Lösung in konz. Salzsäure bezw. konz. Schwefelsäure sofort eine violette Färbung. — $AgC_{13}H_{10}O_2N$. Weißer Niederschlag. Bräunt sich am Licht langsam. — $Ba(C_{13}H_{10}O_2N)_2$. Krystalle.

Diaminoderivate der Benzoesäure.

2.3-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. Formel I *(S. 447)*. Das Hydrochlorid gibt mit Selendioxyd in wäßr. Lösung Benzopiaselenolcarbonsäure (Formel II) (Syst. No. 4588) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126).

I. $C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NH_2)$ II. $C_6H_3(CO_2H)<N_2Se$ (Benzolring mit CO₂H und N–Se–N-Ring)

2.4-Diamino-benzoesäure.

2-Amino-4-acetamino-benzoesäure $C_9H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 448)*. F: 193—194° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 239089; *C.* **1911** II, 1290; *Frdl.* **10**, 484).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, NH_2, $NH \cdot CO \cdot CH_3$)

2.4-Bis-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ *(S. 448)*. F: 261° (korr.) (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1299). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5'-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-(1'.2':4.5)-oxazin-(1.3)] (Syst. No. 4383).

2.4-Bis-acetamino-benzoesäure-dl-sek.-butylamid $C_{15}H_{21}O_3N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5'-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-(1'.2':4.5)-oxazin-(1.3)] (Syst. No. 4383) mit dl-sek.-Butylamin ohne Lösungsmittel (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1306). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235° (korr.).

2.4-Bis-acetamino-benzhydrazid, 2.4-Bis-acetamino-benzoylhydrazin $C_{11}H_{14}O_3N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 5'-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-(1'.2':4.5)-oxazin-(1.3)] und Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1309). — Krystalle. — Gibt beim Erhitzen 3-Amino-7-acetamino-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3774).

2.5-Diamino-benzoesäure.

5-Amino-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure $C_{21}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-benzoesäure mit Natriumsulfid in Alkohol (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 16). — Dunkelviolette Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 300° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin mit violetter Farbe, sehr wenig in Eisessig mit roter, in Alkohol und Aceton mit violetter Farbe; unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Geht beim Erwärmen mit schwach rauchender Schwefelsäure in 7-Amino-3.4-diphthalyl-acridon über. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen braun. — Ammoniumsalz. Blau. Schwer löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$, H_2N)

2.5-Bis-acetamino-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Bis-acetamino-toluol mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BOGERT, AMEND, CHAMBERS, *Am. Soc.* **32**, 1300). — Krystalle (aus Alkohol). F: 262° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol, Nitrobenzol und Anilin, fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Löslich in starken Mineralsäuren und in Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid 4'-Acetamino-6-oxo-2-methyl-[benzo-(1'.2':4.5)-oxazin-(1.3)] (Syst. No. 4383).

2-Amino-5-[3-nitro-benzamino]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Umsetzen von 5-Amino-2-acetamino-benzoesäure mit 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgendes Abspalten der Acetylgruppe (BAYER & Co., D. R. P. 278422; *C.* **1914** II, 967; *Frdl.* **12**, 339). — Farblos. Leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

2-Methylamino-5-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-benzoesäuremethylester $C_{17}H_{14}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):N \cdot C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 450)*. F: 201—203° (HOUBEN, ARENDT, *B.* **43**, 3539).

2-Carboxymethylamino-5-[α-cyan-benzalamino]-benzoesäure, p-[α-Cyan-benzalamino]-phenylglycin-o-carbonsäure $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot C(CN):N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert p-Nitroso-phenylglycin-o-carbonsäure (Ergw. Bd. X, S. 391) mit Benzylcyanid in methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung (J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 285). — Gelbe Flocken (aus Alkohol + Äther). Löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme, unlöslich in Äther.

2-Carboxymethylamino-5-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-benzoesäure, p-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-phenylglycin-o-carbonsäure $C_{17}H_{12}O_6N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert das Hydrochlorid der p-Nitroso-phenylglycin-o-carbonsäure (Ergw. Bd. X, S. 391) mit 4-Nitro-benzylcyanid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat (HOUBEN, *B.* **46**, 3996; J. D. RIEDEL, D. R. P. 256461; *C.* **1913** I, 866; *Frdl.* **11**, 285). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 256—258° (H.; R.).

2.6-Diamino-benzoesäure.

3.5-Dinitro-2.6-diamino-benzonitril $C_7H_5O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2.6-dimethoxy-benzonitril mit alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — Gelbe Krystalle. F: 293°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

[Formel: Benzolring mit CN; H_2N, NH_2; O_2N, NO_2]

3.5-Dinitro-2.6-bis-methylamino-benzonitril $C_9H_9O_4N_5 = (CH_3 \cdot NH)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2.6-dimethoxy-benzonitril mit Methylamin in Alkohol (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — Hellgelbe Nadeln. F: 232°.

3.5-Dinitro-2.6-bis-methylnitramino-benzonitril $C_9H_7O_8N_7 = [O_2N \cdot N(CH_3)]_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-2.6-bis-methylamino-benzonitril mit Salpetersäure (D: 1,5) (BLANKSMA, *C.* **1912** II, 339). — Krystalle. F: 204° (Zers.).

3.4-Diamino-benzoesäure.

3.4-Diamino-benzoesäure $C_7H_8O_2N_2$, s. Formel I *(S. 450)*. Das Hydrochlorid gibt mit Selendioxyd in wäßr. Lösung Benzopiaselenol-carbonsäure (Formel II) (Syst. No. 4588) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126).

[Formel I: Benzolring mit CO_2H, NH_2, NH_2. Formel II: $HO_2C \cdot$ Benzolring kondensiert mit N–Se–N-Ring]

Methylester $C_8H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 451)*. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-methylester; reagiert analog mit Propionsäure (EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 165).

[β-Chlor-äthyl]-ester $C_9H_{11}O_2N_2Cl = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ *(S. 451)*. Vgl. dazu auch EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 172.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{13}H_{21}O_2N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ *(S. 451)*. *B.* Zur Bildung aus 3.4-Diamino-benzoesäure bezw. 3.4-Diamino-benzoesäure-[β-chlor-äthylester] vgl. EINHORN, UHLFELDER, *A.* **371**, 172. — $C_{13}H_{21}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Methanol). F: 163°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 189—190°.

3.4-Diamino-benzonitril $C_7H_7N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-amino-benzonitril mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, WISE, *Am. Soc.* **32**, 1498; BORSCHE, STACKMANN, MAKAROFF-SEMLJANSKI, *B.* **49**, 2233). — Nadeln (aus Wasser). F: 145—146° (BOR., ST., M.-S.), 147,5° (korr.) (BOG., W.). Ist unter vermindertem Druck destillierbar (BOR., ST., M.-S.). Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform in der Hitze, schwer löslich in Äther

(Bog., W.). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-nitril, beim Erwärmen mit Acetanhydrid 3.4-Bis-acetamino-benzonitril (Bog., W., *Am. Soc.* **34**, 700).

3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure $C_9H_{12}O_2N_2$ = $[(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2H$ (*S. 451*). *B.* Zur Bildung durch Reduktion von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure mit Zinnchlorür und Salzsäure vgl. Baudisch, *B.* **51**, 1054. — Blättchen (aus Ligroin). F: 152° bis 153°. — $C_9H_{12}O_2N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Färbt sich an der Luft rosa. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit wenig Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine violettrote Färbung, die beim Erwärmen tiefrot wird.

[β-Diäthylamino-äthyl]-ester $C_{15}H_{25}O_2N_3$ = $[(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$ (*S. 451*). Vgl. a. Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 177.

3.4-Bis-dimethylamino-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{18}O_2N_2$ = $[(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäuremethylester mit Methyljodid in Methanol im geschlossenen Rohr auf 100° (Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 177). — Öl. — Hydrochlorid. Ist sehr hygroskopisch. — $C_{12}H_{18}O_2N_2+2HBr$. Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 205°. — Hydrojodid. Nadeln (aus Essigester + Methanol). F: 109—110°.

3.4-Bis-dimethylamino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{17}H_{29}O_2N_3$ = $[(CH_3)_2N]_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Bis-dimethylamino-benzoesäuremethylester mit β-Diäthylamino-äthylalkohol in konz. Schwefelsäure (Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 178). — Öl. — $C_{17}H_{29}O_2N_3+HCl$. Nädelchen (aus Essigester). F: 140° bis 141°. Leicht löslich in Wasser.

3-Amino-4-anilino-benzonitril, 2-Amino-4-cyan-diphenylamin $C_{13}H_{11}N_3$ = $(C_6H_5\cdot NH)(H_2N)C_6H_3\cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-cyan-diphenylamin in Alkohol mit Zinn und rauchender Salzsäure oder mit Ammoniumsulfid (Borsche, Stackmann, Makaroff-Semljanski, *B.* **49**, 2230). — Krystalle (aus Benzol). F: 154°. Läßt sich unter vermindertem Druck destillieren.

3.4-Bis-chloracetamino-benzoesäuremethylester $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl_2$ = $(CH_2Cl\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-benzoesäuremethylester mit Chloracetylchlorid auf 150° oder mit Chloressigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 167). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°.

3.4-Bis-acetamino-benzonitril $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von 3.4-Diamino-benzonitril mit Essigsäureanhydrid (Bogert, Wise, *Am. Soc.* **34**, 700). — Haarfeine Krystalle (aus Wasser). F: 238—238,5° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen auf 240° in 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5)-nitril über.

3.4-Bis-benzamino-benzoesäuremethylester $C_{22}H_{18}O_4N_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3.4-Diamino-benzoesäuremethylester mit Benzoylchlorid in Pyridin (Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 166). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 231°.

3-Amino-4-[diäthylaminoacetamino]-benzoesäureäthylester $C_{15}H_{23}O_3N_3$ = $(C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-[diäthylaminoacetamino]-benzoesäureäthylester mit Zinn und Salzsäure unterhalb 35° (Einhorn, Uhlfelder, *A.* **371**, 170). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 64°. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 194°. Löslich in Wasser.

3.5-Diamino-benzoesäure.

3.5-Diamino-benzoesäureäthylester $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 454*). — Verbindung mit 1.3.5-Trinitro-benzol $C_9H_{12}O_2N_2 + C_6H_3O_6N_3$. Hellrote Tafeln. F: 139° (Sudborough, *Soc.* **109**, 1346).

[Formel: Benzolring mit $CO_2\cdot C_2H_5$ oben, $H_2N\cdot$ links und $\cdot NH_2$ rechts]

3.5-Diamino-benzoesäure-[β-methylanilino-äthylester] $C_{16}H_{19}O_2N_3$ = $(H_2N)_2C_6H_3\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[β-(3.5-dinitro-benzoyloxy)-äthyl]-anilin mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. Braun, Kirschbaum, *B.* **52**, 2015). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 80°. — Das Hydrochlorid ist hygroskopisch.

3-Amino-5-[3-nitro-benzamino]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_5N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Diamino-benzoesäure und 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid (Bayer & Co., D. R. P. 278422; *C.* **1914** II, 967; *Frdl.* **12**, 339). — Farblos. Leicht löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

3.5-Bis-[ω-anthrachinonyl-(2)-ureido]-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid] $C_{51}H_{29}O_9N_5$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH]_2C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 3.5-Diamino-benzoesäure-[anthrachinonyl-(1)-amid] und 2 Mol Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid in siedendem Nitrobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 240079; *C.* **1911** II, 1622; *Frdl.* **10**, 654). — Zersetzt sich bei 235°. — Färbt Baumwolle aus der Küpe gelb.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Aminoderivate der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

2-Amino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Erhitzen von Oxindol mit überschüssigem Barytwasser auf 150° (Baeyer, Comstock, *B.* **16**, 1705; Marschalk, *B.* **45**, 585; *J. pr.* [2] **88**, 235). — Das Bariumsalz gibt beim Ansäuern und nachfolgenden Erwärmen Oxindol (B., C.). Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man 2-Oxy-phenylessigsäure (M.). — Bariumsalz. Bräunliche Prismen. Leicht löslich in Wasser (B., C.).

Nitril, 2-Amino-benzylcyanid $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ *(S. 456)*. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 72° (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2547). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung unter Durchleiten von Wasserstoff 2-Amino-indol. Bei der Einw. von Ameisensäureisoamylester und Natrium in Äther entsteht Indol-carbonsäure-(3)-nitril. — Sulfat. Nadeln.

2-Formamino-phenylessigsäurenitril, 2-Formamino-benzylcyanid $C_9H_8ON_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylcyanid mit wasserfreier Ameisensäure (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2549). — Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung 2-Amino-indol.

2-Acetamino-phenylessigsäurenitril, 2-Acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-benzylcyanid mit Essigsäureanhydrid in Äther (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2550). — Krystalle (aus Benzol). F: 120°.

2-Diacetylamino-phenylessigsäurenitril, 2-Diacetylamino-benzylcyanid $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzylcyanid mit Essigsäureanhydrid (Pschorr, Hoppe, *B.* **43**, 2550). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 80°. — Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung 2-Acetamino-benzylcyanid.

2-Benzamino-phenylessigsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von N-Benzoyl-homotetrahydrochinolin $C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH_2—CH_2—CH_2 \\ N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{matrix} \right.$ (Syst. No. 3063) mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung (v. Braun, Bartsch, *B.* **45**, 3385). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 173°.

3-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

3-Amino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 456)*. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-phenylessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 1437). — F: 151°.

Methylester $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-phenylessigsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2420). — Öl. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. Platten (aus Alkohol + Äther). F: 167—170° (Zers.; im auf 160° vorgewärmten Bad). — Die diazotierte Lösung gibt mit R-Salz eine scharlachrote Färbung.

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Amino-phenylessigsäure-methylester und konz. Ammoniak in der Kälte (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2420). — Prismen (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 164—166° (korr.). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in siedendem Alkohol, schwer in Aceton und Essigester.

3-Chloracetamino-phenylessigsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-phenylessigsäureamid mit Chloracetylchlorid in Eisessig + Natriumacetat (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2421). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 187—188°. Leicht löslich in siedender Essigsäure, schwerer in Wasser oder 50%igem Alkohol in der Hitze, fast unlöslich in Chloroform.

3-Ureido-phenylessigsäureamid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-phenylessigsäureamid mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure + wenig Essigsäure (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2438). — Platten (aus Wasser). F: 201—202°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Aceton.

3-[ω-Chloracetyl-ureido]-phenylessigsäureamid $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Ureido-phenylessigsäureamid mit Chloracetylchlorid und Chloressigsäure auf dem Wasserbad (Jacobs, Heidelberger, *Am. Soc.* **39**, 2438). — Blaßrosa Platten und Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 179—181° (Zers.; im auf 170° vorgewärmten Bad). Löslich in heißem Wasser und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton.

4.6-Dinitro-3-anilino-phenylessigsäureäthylester, 4.6-Dinitro-diphenylamin-essigsäure-(3)-äthylester $C_{16}H_{15}O_6N_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von α-[5-Chlor-2.4-dinitro-phenyl]-acetessigsäureäthylester oder 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylessigsäureäthylester mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat in siedendem Alkohol (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 97). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 75—76°.

4-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

4-Amino-phenylessigsäure $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 456)*. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-phenylessigsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1437; vgl. ROBERTSON, STIEGLITZ, *Am. Soc.* **43**, 180). Durch Reduktion von 4-Nitro-dl-mandelsäure mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 288). — *Darst.* Man trägt 100 g 4-Nitro-phenylessigsäure unter Schütteln in 500 cm³ Ammoniak (D: 0,95) ein und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, wobei man die Temperatur unterhalb 50° hält; nachdem man den Überschuß von Ammoniak und Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und den entstandenen Schwefel abfiltriert hat, versetzt man die heiße Reaktionslösung mit 40 cm³ Eisessig; Ausbeute 83—84% der Theorie (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 44). — F: 199—200° (Org. Synth.). — Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin 4-Benzamino-phenylessigsäure und eine Verbindung $C_{38}H_{31}O_6N_3$ (s. u.) (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2575). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Stäbchen (aus Salzsäure) (HE.).

Verbindung $C_{38}H_{31}O_6N_3$. *B.* Neben 4-Benzamino-phenylessigsäure beim Behandeln von 4-Amino-phenylessigsäure mit Benzoylchlorid und Pyridin (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2578). — Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°. Leicht löslich in Natronlauge, schwer in Sodalösung.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 456)*. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-phenylessigsäureäthylester mit Eisenspänen und verd. Essigsäure (PYMAN, *Soc.* **111**, 169). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). F: 51° (korr.).

β-Diäthylamino-äthylester $C_{14}H_{22}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-phenylessigsäure-[β-diäthylamino-äthylester]-hydrochlorid mit Eisenspänen in verd. Essigsäure (PYMAN, *Soc.* **111**, 170). — Öl. — $C_{14}H_{22}O_2N_2 + HI$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 155—157° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, löslich in Wasser bei 25° zu ca. 4%, bei 35° zu ca. 10%.

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 456)*. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäuremethylester und konz. Ammoniak in der Kälte (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1444). — Schuppen (aus Wasser). F: 161—162° (korr.).

N-[4-Amino-phenacetyl]-harnstoff $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N-[4-Nitro-phenacetyl]-harnstoff mit Ferrosulfat und Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2433). — Nadeln (aus schwach ammoniakhaltigem 50%igem Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Methanol, schwer löslich in Alkohol. — Die diazotierte Lösung gibt mit R-Salz einen roten Farbstoff.

4-Amino-phenylessigsäurenitril, 4-Amino-benzylcyanid $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 457)*. *Darst.* Zur Darstellung aus 4-Nitro-benzylcyanid vgl. KOESSLER, HANKE, *J. biol. Chem.* **39**, 585. — F: 45—46° (K., H.). Kp_{16}: 198° (K., H.). — Ist bei 0° unter Luftabschluß beständig (K., H.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol p-Toluidin (JOHNSON, GUEST, *Am.* **43**, 313).

4-Formamino-phenylessigsäurenitril, 4-Formamino-benzylcyanid $C_9H_8ON_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-benzylcyanid und Ameisensäure in Benzol (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* **47**, 1351; BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — Krystalle (aus Wasser). F: 135° (B. & Co.), 135—136° (M., K., BL.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (M., K., BL.). — Gibt mit Salpetersäure 3-Nitro-4-formamino-benzylcyanid (B. & Co.; M., K., BL.).

4-Chloracetamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure und Chloracetylchlorid in verd. Natronlauge (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 469). — Gelbliche Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: 158—160°. Schwer löslich in Toluol, löslich in Alkohol und siedendem Eisessig, leichter löslich in Aceton.

Amid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäureamid und Chloracetylchlorid in Eisessig + Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1444). — Platten (aus Eisessig). F: 191—191,5° (korr.). Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Aceton, fast unlöslich in Benzol.

N-[4-Chloracetamino-phenacetyl]-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von N-[4-Amino-phenacetyl]-harnstoff mit

Chloracetylchlorid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (Zers.; im auf 235° vorgewärmten Bad). Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig.

4-Acetamino-phenylessigsäurenitril, 4-Acetamino-benzylcyanid $C_{10}H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$ *(S. 457)*. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in Gegenwart von Toluol und nachfolgender Destillation mit Wasserdampf erhält man p-Toluidin (BLOCH, *J. Soc. chem. Ind.* **38** T [1919], 119).

4-Benzamino-phenylessigsäure $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 457)*. *B.* Neben einer Verbindung $C_{35}H_{31}O_6N_3$ (S. 589) beim Behandeln von 4-Amino-phenylessigsäure mit Benzoylchlorid und Pyridin (HELLER, TISCHNER, *B.* **43**, 2578). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 198°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform.

Nitril, 4-Benzamino-benzylcyanid $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-benzylcyanid mit Benzoylchlorid und Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — F: 176—177°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol und Äther. — Gibt beim Nitrieren 3-Nitro-4-benzamino-benzylcyanid.

4-Phenylchloracetamino-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot CHCl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäureamid und Phenylchloracetylchlorid in Eisessig + gesättigter Natriumacetat-Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 1445). — Platten und Nadeln (aus Alkohol). F: 184,5—185,5°. Löslich in Aceton, Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform.

4-[4-Nitro-phenylacetamino]-phenylessigsäurenitril, 4-[4-Nitro-phenylacetamino]-benzylcyanid $C_{16}H_{13}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäurenitril und 4-Nitro-phenylessigsäurechlorid in Benzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — F: 207—208°. Unlöslich in Benzol, fast unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol. — Gibt beim Nitrieren 3-Nitro-4-[4-nitro-phenylacetamino]-benzylcyanid.

4-Ureido-phenylessigsäureamid $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-phenylessigsäureamid mit Kaliumcyanat in verd. Salzsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2439). — Platten (aus Wasser). Schmilzt bei 233° bis 236° (Zers.; im auf 230° vorgewärmten Bad) und wird dann wieder fest. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aceton.

4-[ω-Chloracetyl-ureido]-phenylessigsäureamid $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Ureido-phenylessigsäureamid mit Chloracetylchlorid und Chloressigsäure auf dem Wasserbad (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2439). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201° (Zers.; im auf 195° vorgewärmten Bad). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte, leichter in heißem Alkohol und Eisessig.

3-Nitro-4-formamino-phenylessigsäurenitril, 3-Nitro-4-formamino-benzylcyanid $C_9H_7O_3N_3 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Eintragen von 4-Formamino-benzylcyanid in rauchende Salpetersäure (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* **47**, 1351; BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 154—155°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in heißem Benzol und Alkohol, leicht in Chloroform (M., K., BL.; B. & Co.), schwer in Eisessig und Ameisensäure (M., K., BL.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 3-Amino-4-formamino-benzylcyanid (M., K., BL.; B. & Co.).

3-Nitro-4-benzamino-phenylessigsäurenitril, 3-Nitro-4-benzamino-benzylcyanid $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Nitrieren von 4-Benzamino-benzylcyanid mit rauchender Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — F: 148—149°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Benzol.

3-Nitro-4-[4-nitro-phenylacetamino]-phenylessigsäurenitril, 3-Nitro-4-[4-nitro-phenylacetamino]-benzylcyanid $C_{16}H_{12}O_5N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 4-[4-Nitro-phenylacetamino]-benzylcyanid mit rauchender Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* **1915** I, 1101; *Frdl.* **12**, 139). — F: 192° bis 194°. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 3-Amino-4-[4-amino-phenylacetamino]-benzylcyanid.

α-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

α-Amino-phenylessigsäure, C-Phenyl-glycin $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-phenylessigsäure, d-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 459)*. *B.* Entsteht in geringer Menge aus Phenylglyoxal und Phenylglyoxylsäure in der künstlich durchbluteten Hundeleber, wenn

man der Durchströmungsflüssigkeit Ammoniumdicarbonat zusetzt (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 18, 47). Rechtsdrehende Präparate von α-Amino-phenylessigsäure entstehen: aus rechtsdrehender Phenylchloressigsäure durch Einw. von Ammoniak in niederen Alkoholen oder Acetonitril als Lösungsmittel (SENTER, DREW, *Soc.* 107, 641; 109, 1092); aus linksdrehender Phenylchloressigsäure durch Einw. von wäßr. Ammoniak mit weniger als 55% NH_3 oder von Ammoniak in Butylalkohol oder Benzylalkohol (S., DR., *Soc.* 107, 642; 109, 1092, 1100); aus linksdrehender Phenylbromessigsäure und Ammoniak in wäßr. Lösung (MCKENZIE, WALKER, *Soc.* 107, 1697; S., TUCKER, *Soc.* 113, 141, 147) oder in Alkoholen (S., T.).

Rechtsdrehende α-Anilino-phenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit inakt. Säure beim Kochen von linksdrehender Phenylchloressigsäure oder linksdrehender Phenylbromessigsäure mit Anilin und verd. Natronlauge (MCKENZIE, BATE, *Soc.* 107, 1684).

Rechtsdrehende α-Acetamino-phenylessigsäure, Acetyl-d-α-amino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-phenylessigsäure bei der Durchströmung der überlebenden Leber (NEUBAUER, WARBURG, *H.* 70, 1). Man setzt inakt. α-Acetamino-phenylessigsäure mit Cinchonin in siedendem Wasser um und zerlegt die in Wasser am wenigsten lösliche Fraktion des entstandenen Cinchoninsalzes mit verd. Natronlauge (N., W., *H.* 70, 5). — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in heißem Wasser. $[\alpha]_D$: +197,4° (in Wasser; p = 0,56). — Wird beim Kochen mit Mineralsäuren racemisiert.

Rechtsdrehende α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure, rechtsdrehende C.C'-Diphenyl-iminodiessigsäure $C_{16}H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus linksdrehender Phenylbromessigsäure durch Einw. von flüssigem Ammoniak, wäßr. Ammoniak oder Ammoniak in Alkoholen oder Acetonitril, neben anderen Produkten (SENTER, TUCKER, *Soc.* 113, 147, 150). — Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_{546,1}$: +209° (in verd. Salzsäure) (S., T., *Soc.* 113, 147).

b) ***Linksdrehende α-Amino-phenylessigsäure, l-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 460)*. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Fütterung mit inakt. α-Amino-phenylessigsäure (NEUBAUER, *C.* 1909 II, 50; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 18, 48). — Linksdrehende Präparate von α-Amino-phenylessigsäure entstehen: aus rechtsdrehender Phenylchloressigsäure bei Einw. von Ammoniak in n-Heptylalkohol, β-Phenäthylalkohol oder Benzonitril (SENTER, DREW, *Soc.* 109, 1092, 1101); aus linksdrehender Phenylchloressigsäure und flüssigem Ammoniak oder wäßr. Ammoniak mit mehr als 56% NH_3 (S., DR., *Soc.* 109, 1092, 1103) oder Ammoniak in Acetonitril (S., DR., *Soc.* 107, 641); aus linksdrehender Phenylbromessigsäure und flüssigem Ammoniak oder Ammoniak in Acetonitril (S., TUCKER, *Soc.* 113, 147, 150).

In salzsaurer Lösung linksdrehender α-Amino-phenylessigsäureäthylester, [l-α-Amino-phenylessigsäure]-äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 460)*.

S. 460, Zeile 27 v. o. statt **„rechtsdrehender"** *lies* **„linksdrehender"**.

Zeile 32 v. o. statt „+88,95°" lies: „—88,95° (WEICHHOLD, *Dissertation [Berlin 1909], S. 19;* MCKENZIE, WILLS, *Soc.* 127, *289)".*

Linksdrehende α-Anilino-phenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Im Gemisch mit inakt. Säure beim Kochen von rechtsdrehender Phenylchloressigsäure mit Anilin und verd. Natronlauge (MCKENZIE, BATE, *Soc.* 107, 1684). Man setzt inakt. α-Anilino-phenylessigsäure in Alkohol mit Chinchonin um und zerlegt das in Alkohol schwer lösliche Cinchoninsalz der linksdrehenden α-Anilino-phenylessigsäure mit Ammoniak (MCK., B., *Soc.* 107, 1683). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 188°. Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester und Äther, löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff. $[\alpha]_D$: —117,9° (in Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_{546,1}$: —143,5° (in Aceton; c = 1,5); Drehung in anderen Lösungsmitteln: MCK., B.

Linksdrehende α-Acetamino-phenylessigsäure, Acetyl-l-α-amino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-phenylessigsäure bei der Einw. von gärender Hefe (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* 70, 333). Beim Erwärmen von l-α-Amino-phenylessigsäure mit Essigsäureanhydrid (N., WARBURG, *H.* 70, 7). — Prismen (aus Wasser). F: 190—191° (korr.) (N., F.). Sehr wenig löslich in Benzol (N., F.). $[\alpha]_D^{20}$: —195,4° (in Wasser; p = 0,55) (N., F.).

In ammoniakalischer Lösung linksdrehende α-Ureido-phenylessigsäure, Amino-formyl-l-α-amino-phenylessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von l-α-Amino-phenylessigsäure mit Kaliumcyanat (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 18, 49). — Krystalle (aus Wasser). F: 209—211°. $[\alpha]_D$: —133,5° (in 1n-Ammoniak; c = 1). — Gibt beim Kochen mit 5%iger Salzsäure inakt. 5-Phenyl-hydantoin.

Linksdrehende α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure, linksdrehende C.C'-Diphenyl-iminodiessigsäure $C_{16}H_{15}O_4N = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Linksdrehende Präparate von α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure erhält man neben anderen Produkten bei der Einw. von flüssigem Ammoniak oder von Ammoniak in verschiedenen Lösungsmitteln auf rechtsdrehende Phenylchloressigsäure (SENTER, DREW, *Soc.* **109**, 1093). — Nadeln. Ein Präparat schmolz bei 202° (Zers.) (S., D., *Soc.* **109**, 1101). Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_D$: —140° (in verd. Salzsäure; c = 0,12).

c) ***Inaktive α-Amino-phenylessigsäure, dl-α-Amino-phenylessigsäure*** $C_8H_9O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 460).* Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser und verd. Kalilauge, Fluorescenzspektrum in Wasser, verd. Kalilauge und verd. Salzsäure: LEY, v. ENGELHARDT, *Ph. Ch.* **74**, 56. — Liefert mit rauchender Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure, Benzoesäure und Pikrinsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 289, 296, 308). Wird durch Benzochinon, Toluchinon, Isatin oder Alloxan in siedendem Wasser zu Benzaldehyd oxydiert (TRAUBE, *B.* **44**, 3147). Liefert mit 1 Mol p-Toluolsulfonsäurechloramid-natrium in wäßr. Lösung Benzaldehyd und CO_2 (DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047), mit 2 Mol vorwiegend Benzonitril (DA., *Biochem. J.* **10**, 321). Zur Bindung von Kohlendioxyd durch α-Amino-phenylessigsäure in Barytwasser vgl. SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 273. — α-Amino-phenylessigsäure gibt bei der Einw. von Tyrosinase in Gegenwart von p-Kresol Benzaldehyd, NH_3 und CO_2 (CHODAT, SCHWEIZER, *C.* **1915** II, 194; SCHW., *Bio. Z.* **78**, 42; vgl. a. FOLPMERS, *Bio. Z.* **78**, 185). Liefert bei der Einw. von gärender Hefe Benzylalkohol, d(—)-Mandelsäure, Phenylglyoxylsäure und linksdrehende α-Acetamino-phenylessigsäure (NEUBAUER, FROMHERZ, *H.* **70**, 329), bei der Einw. von Oidium lactis Benzylalkohol, d(—)-Mandelsäure und geringere Mengen Benzoesäure und Ameisensäure (HORSTERS, *Bio. Z.* **59**, 446). Nach Eingabe an Hunde erscheint im Harn l-α-Amino-phenylessigsäure (NEUBAUER, *C.* **1909** II, 50; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* **18**, 48). Wird in der künstlich durchbluteten Hundeleber in Phenylglyoxylsäure, l-α-Amino-phenylessigsäure (NEUBAUER, FISCHER, *H.* **67**, 236) und Acetyl-d-α-amino-phenylessigsäure übergeführt (N., WARBURG, *H.* **70**, 1). — $NH_4C_8H_8O_2N$. Krystalle (aus Benzol). Hygroskopisch (McMASTER, MAGILL, *Am. Soc.* **38**, 1787). Sehr leicht löslich in Wasser und Benzol, löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther und Chloroform. Spaltet bei 100° Ammoniak ab. — Cuprisalz. Blau. Sehr wenig löslich in Wasser (LEY, HEGGE, *B.* **48**, 75).

Funktionelle Derivate der inakt. α-Amino-phenylessigsäure.

Äthylester $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 461).* *B.* Beim Erhitzen von inakt. oder linksdrehendem α-Nitrosohydrazino-phenylessigsäureäthylester (Syst. No. 2080) auf ca. 100° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **96**, 299; **99**, 221). — Kp_{16}: 149° (D., *J. pr.* [2] **99**, 221). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. F: 202° (D., *J. pr.* [2] **99**, 221).

Amid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 461).* *B.* Aus α-Benzalamino-phenylessigsäureamid durch Behandeln mit Salzsäure (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 320). Beim Behandeln von α-Amino-phenylessigsäurenitril mit konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur (DUBSKY, *B.* **52**, 233). — Krystalle (aus Alkohol), Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 130° (C., F.), 132° (D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Benzol (C., F.). — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Bräunt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (D.). — Salz des Oxalsäuremonoäthylesters $C_8H_{10}ON_2 + C_4H_6O_4$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäureamid bei kurzem Erwärmen mit Oxalester (C., F., *Soc.* **99**, 324). Krystalle (aus verd. Alkohol + Essigester). F: 195° (Zers.).

Nitril, α-Cyan-benzylamin $C_8H_8N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 462).* *B.* Man setzt Benzaldehyd mit 1 Mol wasserfreier Blausäure in Gegenwart von einigen Tropfen alkoh. Ammoniak in einer Kältemischung um, fügt Alkohol hinzu und leitet Ammoniak in die Reaktionslösung ein (DUBSKY, *B.* **52**, 232). — F: 55° (D.). — Geht beim Aufbewahren in C.C'-Diphenyl-N-benzyl-iminodiessigsäuredinitril (S. 595) über (SNESSAREW, Ж. **46**, 213; *J. pr.* [2] **89**, 368). Kondensiert sich mit Chloral in Äther zu 5.6-Dichlor-2-phenyl-pyrazin; reagiert analog mit Bromal (MINOVICI, BENTE, *C.* **1916** I, 476). — Hydrochlorid. F: 178° (Zers.) (SN.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

α-Methylamino-phenylessigsäure, α-Phenyl-sarkosin $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 462).* *B.* Bei der Oxydation von β-Methylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure mit Bariumpermanganat in verd. Mineralsäure (KNOOP, *B.* **52**, 2269). — Prismen (aus Wasser). — Reagiert mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid unter Bildung von Benzaldehyd und CO_2 (DAKIN, COHEN, DAUFRESNE, KENYON, *C.* **1916** II, 1047).

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylbromessigsäureäthylester und Methylamin in Benzol bei 0° (FOURNEAU, VILA, *Bl.* [4] **9**, 985). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 136°. Sehr wenig löslich in Wasser. — Wird beim Kochen mit Wasser verseift. Liefert mit Schwefelkohlenstoff in Äther 3-Methyl-5-oxo-2-thion-4-phenyl-thiazolidin.

Amid $C_9H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 462)*. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-5-oxo-2-thion-4-phenyl-thiazolidin mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° (FOURNEAU, VILA, *Bl.* [4] **9**, 987). — Täfelchen. F: 157°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

α-Dimethylamino-phenylessigsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Umsetzen von Phenylbromessigsäureäthylester mit Dimethylamin in Benzol unter Kühlung mit einer Kältemischung (TIFFENEAU, FOURNEAU, *Bl.* [4] **13**, 979). — Kp_{13}: 135° (T., FOU.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol β-Dimethylamino-β-phenyl-äthylalkohol (T., FOU.). Wird durch Benzoylchlorid im Rohr bei 100° zu einem geringen Teil gespalten (T., FUHRER, *Bl.* [4] **15**, 172).

α-Anilino-phenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$ *(S. 463)*. *B.* Beim Erhitzen von inakt. Phenylchloressigsäure oder Phenylbromessigsäure mit Anilin auf dem Wasserbad (MC KENZIE, BATE, *Soc.* **107**, 1682). — Blättchen (aus Benzol). F: 174° bis 175°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — Läßt sich mit Cinchonin in Alkohol in die optischen Antipoden spalten.

Benzal-bis-[α-anilino-phenylessigsäureamid] $C_{35}H_{32}O_2N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzal-bis-phenylchloracetamid (Ergw. Bd. IX, S. 180) und Anilin (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 760). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 202°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol.

Cuminal-bis-[α-anilino-phenylessigsäureamid] $C_{38}H_{38}O_2N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminal-bis-phenylchloracetamid und Anilin (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 760). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 220°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol.

Anisal-bis-[α-anilino-phenylessigsäureamid] $C_{36}H_{34}O_3N_4$ = $[C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH]_2CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisal-bis-phenylchloracetamid und Anilin (MINOVICI, ZENOVICI, *Bl.* [4] **11**, 760). — Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 193°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol.

α-Anilino-phenylessigsäurenitril, [α-Cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 464)*. *B.* Aus Anilin, Benzaldehyd und Kaliumcyanid in starker Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 123). Durch ½-stdg. Erhitzen von Mandelsäurenitril mit Anilin auf 150—160° (EVEREST, MC COMBIE, *Soc.* **99**, 1756). — F: 85° (v. W., H.). — Liefert beim Erhitzen α.α'-Bis-benzoylanilino-stilben (S. 86), Anilin und wenig Benzalanilin (E., MC C.).

α-[3-Chlor-anilino]-phenylessigsäurenitril, N-[α-Cyan-benzyl]-3-chlor-anilin $C_{14}H_{11}N_2Cl$ = $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäurenitril und 3-Chlor-anilin bei 130° (BAILEY, MC COMBIE, *Soc.* **101**, 2273). — Tafeln (aus Alkohol). F: 68°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

α-Benzalamino-phenylessigsäureamid $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Mandelsäurenitril, Benzaldehyd und Ammoniak in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 320). — Tafeln (aus Benzol). F: 120—121°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Benzol und Alkohol.

α-Salicylalamino-phenylessigsäureamid $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäureamid und Salicylaldehyd in heißem Alkohol (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

α-[2-Methoxy-benzalamino]-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäureamid und 2-Methoxy-benzaldehyd in heißem Alkohol (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 321). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174—175°.

α-Anisalamino-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäureamid und Anisaldehyd in siedendem Alkohol (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°.

α-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-phenylessigsäure $C_{22}H_{15}O_4N$ = $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Phenylbromessigsäure und Natriumacetat auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914 II**, 1136; *Frdl.* **12**, 420). — Ziegelrotes Pulver. Löslich in Alkohol mit orangeroter, in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193). — Färbt Wolle rot. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_6H_5\cdot C$——NH, C, CO (Strukturformel)

α - [4 - Chlor - anthrachinonyl - (1) - amino] - phenylessigsäure $C_{22}H_{14}O_4NCl$ = $C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H_2Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Phenylbromessigsäure und Natriumacetat auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* 1914 II, 1136; *Frdl.* 12, 420). — Ziegelrotes Pulver. — Reagiert mit Acetanhydrid analog der vorangehenden Verbindung. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange bis braunrot.

α-Acetamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Man erwärmt α-Amino-phenylessigsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und verseift das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (Neubauer, Warburg, *H.* 70, 4). — Prismen (aus Wasser). F: 198,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

α-Chloracetamino-phenylessigsäureamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-phenylessigsäureamid und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat (Clarke, Francis, *Soc.* 99, 324). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in Benzol und Äther.

α - Äthoxalylamino - phenylessigsäuremethylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem α-Amino-phenylessigsäuremethylester mit Oxalsäure-äthylester-chlorid in Benzol (Meijeringh, *R.* 32, 151). — Krystalle (aus Wasser). F: 56°. Zersetzt sich zum Teil beim Destillieren. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

Oxalyl-bis-[α-amino-phenylessigsäuremethylester], Oxamid-N.N′-bis-phenylessigsäuremethylester $C_{20}H_{20}O_6N_2 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem α-Amino-phenylessigsäuremethylester mit Oxalylchlorid in Benzol (Meijeringh, *R.* 32, 152). — Existiert in einer in Benzol und Alkohol unlöslichen Form vom Schmelzpunkt 195° (M.), 196—197° (Figee, *R.* 34, 312) und einer in Benzol und Alkohol löslichen Form vom Schmelzpunkt 169—170° (M.), 168° (F., *R.* 34, 311).

Oxamidsäure-N-phenylessigsäureamid $C_{10}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Äthoxalylamino-phenylessigsäureamid mit alkoh. Kalilauge (Clarke, Francis, *Soc.* 99, 324). — Nadeln (aus Essigester). F: 180° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol.

α - Äthoxalylamino - phenylessigsäureamid $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Kochen von α-Amino-phenylessigsäureamid mit Oxalsäurediäthylester (Clarke, Francis, *Soc.* 99, 324). — Nadeln (aus Benzol). F: 116°.

Oxamid-N-phenylessigsäureamid $C_{10}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Äthoxalylamino-phenylessigsäuremethylester mit flüssigem Ammoniak (Meijeringh, *R.* 32, 151). — Krystalle (aus Wasser). F: 229°.

Oxalyl - bis - [α - amino - phenylessigsäureamid], Oxamid - N.N′-bis-phenylessigsäureamid $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [H_2N \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Entsteht als in Nitrobenzol schwer lösliche Form vom Zersetzungspunkt 297° (Braunfärbung oberhalb 275°) aus niedrigerschmelzendem, als in Nitrobenzol leichter lösliche Form vom Zersetzungspunkt 282° (Braunfärbung bei 245°) aus höherschmelzendem Oxalyl-bis-[α-amino-phenylessigsäuremethylester] durch Einw. von flüssigem Ammoniak bei 8—12° (Figee, *R.* 34, 311). — Beide Formen krystallisieren in Nadeln (aus Nitrobenzol), sind unlöslich in Wasser und Alkohol und zeigen die Biuret-Reaktion.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäure $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (*S. 470*). *B.* Beim Erwärmen von α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäureamid mit verd. Salzsäure (Clarke, Francis, *Soc.* 99, 322). — F: 118°.

α - Ureido - phenylessigsäure, C - Phenyl - hydantoinsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (*S. 471*). *B.* Beim Behandeln von α-Amino-phenylessigsäure mit Kaliumcyanat (Dakin, Dudley, *J. biol. Chem.* 18, 49). — F: 196—196,5° (Zers.).

α - Guanidino - phenylessigsäure $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (*S. 471*). *B.* Bei der Darstellung nach Ramsay (*B.* 41, 4392) erhielten Ellinger, Matsuoka, (*H.* 89, 454) das Lactam, 5-Phenyl-hydantoin-imid-(2) (Syst. No. 3591).

Dithiokohlensäure - benzylester - [α - carboxy - benzylamid], C - Phenyl - glycin-N-dithiocarbonsäurebenzylester $C_{16}H_{15}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln von α-Amino-phenylessigsäure mit Schwefelkohlenstoff, Benzylchlorid und starker Kalilauge (Siegfried, Weidenhaupt, *H.* 70, 157). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_{16}H_{14}O_2NS_2)_2$. Nadeln (aus Wasser).

α - Carbomethoxyamino - phenylessigsäureamid $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Schütteln von α-Amino-phenylessigsäureamid mit Chlorameisensäuremethylester in verd. Sodalösung (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 322). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in 5-Phenyl-hydantoin über.

α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäureamid $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 471)*. *B.* Beim Schütteln von α-Amino-phenylessigsäureamid mit Chlorameisensäureäthylester in verd. Sodalösung (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 322). — Nadeln (aus wäßr. Pyridin). F: 202°.

α - [Methyl-dithiocarboxy-amino]-phenylessigsäure $C_{10}H_{11}O_2NS_2 = HS_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-5-oxo-2-thion-4-phenyl-thiazolidin mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (FOURNEAU, VILA, *Bl.* [4] **9**, 987). — $Na_2C_{10}H_9O_2NS_2$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $K_2C_{10}H_9O_2NS_2$. Krystalle. — $[C_6H_5 \cdot CH(CO_2Na) \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S-]_2Hg$. Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (F., V.). Die wäßr. Lösung färbt sich beim Erhitzen allmählich schwarz und scheidet schließlich Quecksilbersulfid ab (F., V.). Pharmakologische Wirkung: LAUNOY, LEVADITI, *C. r.* **153**, 305. — $[C_6H_5 \cdot CH(CO_2K) \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S-]_2Sb \cdot OH(?)$. Gelb, amorph (F., V.). Löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung scheidet beim Kochen Antimonoxyd ab.

α - Carbaminylmethylamino - phenylessigsäureamid, C - Phenyl - iminodiessigsäure-diamid $C_{10}H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von C-Phenyl-iminodiessigsäurediäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak (DUBSKY, *B.* **52**, 234). — Krystalle. F: 152—153°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck auf 220°.

α - [Bis - (α - carboxy - äthyl) - amino] - phenylessigsäure $C_{14}H_{17}O_6N = [HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 473)*. Vgl. a. STADNIKOW, *B.* **44**, 39.

α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure, C.C'-Diphenyl-iminodiessigsäure $C_{16}H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von flüssigem Ammoniak auf Phenylchloressigsäure (SENTER, DREW, *Soc.* **109**, 1093, 1106). Beim Versetzen einer Lösung von α.α'-Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril in konz. Schwefelsäure mit rauchender Salzsäure und Kochen der Reaktionsflüssigkeit nach Verdünnen mit Wasser (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1187; *C.* **1916** I, 1240). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 196° bis 197° (Zers.) (S., D.); zersetzt sich in zugeschmolzener Capillare bei ca. 199° (SCH.). Die bei ca. 100° entwässerte Säure nimmt an feuchter Luft wieder 1 Mol Wasser auf (S., D.). Schwer löslich in Wasser (SCH.; S., D.), leichter in Alkohol, unlöslich in Äther (SCH.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (SCH.; S., D.). — $C_{16}H_{15}O_4N + HCl$ (SCH.). — $CuC_{16}H_{13}O_4N$. Grün. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (SCH.; S., D.). — $NiC_{16}H_{13}O_4N + 2H_2O$. Grünblauer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (SCH.). Ist in wasserfreiem Zustand gelbgrün.

Dimethylester $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1190; *C.* **1916** I, 1240). — Sirup. D_4^{20}: 1,1550. n_D^{20}: 1,5413. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N - Benzyl - α.α' - imino - bis - phenylessigsäurenitril, C.C' - Diphenyl - N - benzyl-iminodiessigsäure-dinitril $C_{23}H_{19}N_3 = NC \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Beim Aufbewahren von α-Amino-phenylessigsäurenitril (SNESSAREW, Ж. **46**, 213; *J. pr.* [2] **89**, 368). — Krystalle (aus Benzol). F: 193—194°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. — Hydrochlorid. F: 269—270° (Zers.).

β - [α - Carbaminyl - benzylimino] - buttersäureäthylester bezw. **β-[α-Carbaminyl-benzylamino]-crotonsäureäthylester** $C_{14}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Amino-phenylessigsäureamid mit Acetessigester in natriumäthylat-haltigem Alkohol (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 322). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Schwer löslich in Benzol und Äther.

N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-phenylessigsäure] $C_{18}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Aufbewahren von N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-äthylendiamin mit konz. Schwefelsäure + rauchender Salzsäure und Kochen der Reaktionslösung nach Verdünnen mit Wasser (SCHLESINGER, Ж. **46**, 1590; *B.* **45**, 1488). — Amorph. Bleibt beim Erhitzen auf 250° unverändert. Leicht löslich in Sodalösung, sehr wenig in verd. Säuren. — $C_{18}H_{20}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Wasser. — $CuC_{18}H_{18}O_4N_2$. Hellblaue Krystalle (aus Methanol). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dimethylester $C_{20}H_{24}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 46, 1591; *B.* 45, 1488). — Gelber Sirup. Zersetzt sich beim Destillieren unter vermindertem Druck. D_4^{20}: 1,1501. n_D^{20}: 1,5448. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

Diäthylester $C_{22}H_{28}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 46, 1592; *B.* 45, 1489). — Gelbes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. D_4^{20}: 1,1091. n_D^{20}: 1,5320. — $C_{22}H_{28}O_4N_2 + 2HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Dinitril, N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-äthylendiamin $C_{18}H_{18}N_4 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in verd. Methanol (SCHLESINGER, Ж. 46, 1589; *B.* 45, 1487). — Krystalle (aus Benzol). F: 122—123°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol. Unlöslich in verd. Säuren. — Wird beim Erhitzen mit verd. Säuren in Äthylendiamin, Benzaldehyd und Blausäure gespalten. — $C_{18}H_{18}N_4 + 2HCl$. Zersetzt sich im zugeschmolzenen Rohr zwischen 148° und 154°.

N.N'-Trimethylen-bis-[α-amino-phenylessigsäure] $C_{19}H_{22}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-trimethylendiamin mit Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1166; *B.* 58, 1880). — Krystalle. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{19}H_{22}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Ist bei 250° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, schwer in siedendem Alkohol, löslich in Methanol. — $CuC_{19}H_{20}O_4N_2 + H_2O$. Dunkelblaue Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{21}H_{26}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1167; *B.* 58, 1880). — Krystalle. F: 66,5—68,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol.

Diäthylester $C_{23}H_{30}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1168; *B.* 58, 1881). — Tafeln. F: 42,8—43,8°. — $C_{23}H_{30}O_4N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser.

Dinitril, N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-trimethylendiamin $C_{19}H_{20}N_4 = NC\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von Benzaldehyd und Kaliumcyanid auf Trimethylendiamin-hydrochlorid in verd. Methanol (SCHLESINGER, Ж. 47, 1166; *B.* 58, 1880). — Tafeln (aus Alkohol). F: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N.N' - Tetramethylen - bis - [α - amino - phenylessigsäure] $C_{20}H_{24}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_4\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt Kaliumcyanid und Benzaldehyd auf salzsaures Tetramethylendiamin in Wasser + wenig Alkohol einwirken, löst das Reaktionsprodukt in konz. Schwefelsäure + rauchender Salzsäure und kocht die Lösung nach Verdünnen mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 272290; *C.* 1914 I, 1472; *Frdl.* 11, 1158). — Amorph. Schmilzt unscharf bei 297°. — Kupfersalz. Dunkelblaue Krystalle.

N.N' - Pentamethylen - bis - [α - amino - phenylessigsäure] $C_{21}H_{26}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Verseifen von salzsaurem N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-pentamethylendiamin (S. 597) mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1171; *B.* 47, 2414). — Krystalle (aus Wasser). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Alkohol und Äther; 1 l siedendes Wasser löst ca. 3,5 g. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{21}H_{26}O_4N_2 + H_2SO_4$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_{21}H_{24}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Unlöslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $NiC_{21}H_{24}O_4N_2$ (bei 120°). Graugrüner Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser (SCH., Ж. 47, 1173; *B.* 58, 1884).

Dimethylester $C_{23}H_{30}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1174; *B.* 47, 2416). — Hellgelbes Öl. Läßt sich nicht destillieren. D_4^{20}: 1,1087. n_D^{20}: 1,5353. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{25}H_{34}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot [CH_2]_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit alkoh. Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. 47, 1173; *B.* 47, 2415). — Hellgelbes Öl. Läßt sich nicht destillieren. D_4^{20}: 1,0775. n_D^{20}: 1,5247. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{25}H_{34}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. F: 232° (Zers.) (SCH., Ж. 47, 1173; *C.* 1916 I, 1065). Leicht löslich in Wasser.

Dinitril, N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-pentamethylendiamin $C_{21}H_{24}N_4$ = NC·CH(C_6H_5)·NH·[CH_2]$_5$·NH·CH(C_6H_5)·CN. *B.* Aus Pentamethylendiamin-hydrochlorid, Benzaldehyd und Kaliumcyanid in verd. Methanol (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1171; *B.* **47**, 2413). — $C_{21}H_{24}N_4$+2HCl. Zersetzt sich bei ca. 141°. Löslich in Wasser und Methanol.

N.N'-Heptamethylen-bis-[α-amino-phenylessigsäure] $C_{23}H_{30}O_4N_2$ = HO_2C·CH(C_6H_5)·NH·[CH_2]$_7$·NH·CH(C_6H_5)·CO_2H. *B.* Beim Erhitzen des Dinitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1817; *B.* **58**, 1887). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 231°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{23}H_{30}O_4N_2$+2HCl+H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton und Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $CuC_{23}H_{28}O_4N_2$. Blau. Unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{25}H_{34}O_4N_2$ = CH_3·O_2C·CH(C_6H_5)·NH·[CH_2]$_7$·NH·CH(C_6H_5)·CO_2·CH_3. *B.* Beim Behandeln der Säure (s. o.) mit methylalkoholischer Salzsäure (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1818; *B.* **58**, 1888). — Zähes Öl. D_4^{20}: 1,0854. n_D^{20}: 1,5293. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dinitril, N.N'-Bis-[α-cyan-benzyl]-heptamethylendiamin $C_{23}H_{28}N_4$ = NC·CH(C_6H_5)·NH·[CH_2]$_7$·NH·CH(C_6H_5)·CN. *B.* Bei Einw. von Kaliumcyanid und Benzaldehyd auf salzsaures Heptamethylendiamin in verd. Alkohol (SCHLESINGER, Ж. **47**, 1816; *B.* **58**, 1887). — Öl. — $C_{23}H_{28}N_4$+2HCl. F: 144° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

α-Glycylamino-phenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2$ = H_2N·CH_2·CO·NH·CH(C_6H_5)·CO_2H [1]). — $CuC_{10}H_{10}O_3N_2$. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (PETRESCU, *C.* **1920** III, 588; vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* **13**, 8).

Substitutionsprodukte der inakt. α-Amino-phenylessigsäure.

2-Chlor-α-[anthrachinonyl-(1)-amino]-phenylessigsäure $C_{22}H_{14}O_4NCl$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_3$·NH·CH($C_6H_4$Cl)·$CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 2-Chlor-α-brom-phenylessigsäure und Natriumacetat auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 279198; *C.* **1914** II, 1136; *Frdl.* **12**, 421). — Rotes Pulver. Löslich in Alkohol mit orangeroter, in Sodalösung mit weinroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid eine Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb.

C_6H_4Cl·C——NH (Strukturformel: C, CO)

2-Brom-α-amino-phenylessigsäure $C_8H_8O_2NBr$ = H_2N·CH(C_6H_4Br)·CO_2H. *B.* Bei der Reduktion von [2-Brom-phenyl]-nitroacetonitril mit Zink in alkal. Lösung (WISLICENUS, FISCHER, *B.* **43**, 2241). — Blätter (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei 220—225°; schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 221° (Zers.).

2-Nitro-α-anilino-phenylessigsäurenitril $C_{14}H_{11}O_2N_3$ = C_6H_5·NH·CH(C_6H_4·NO_2)·CN. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd, Anilin und Kaliumcyanid in starker Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 121). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 132° bis 133° (Zers.) (v. W., H.), 140° (REISSERT, LEMMER, *B.* **59**, 354). Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol (v. W., H.). Löslich in heißer Salzsäure (v. W., H.).

2-Nitro-α-p-toluidino-phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{13}O_2N_3$ = CH_3·C_6H_4·NH·CH(C_6H_4·NO_2)·CN. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd, p-Toluidin und Kaliumcyanid in Essigsäure (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 124). — Gelbe Blättchen (aus Xylol). Zersetzt sich bei 135—137°. Löslich in Aceton, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Derivate der α-Amino-phenylthioessigsäure.

α-Anilino-phenylthioessigsäureamid $C_{14}H_{14}N_2S$ = C_6H_5·NH·CH(C_6H_5)·CS·NH_2. *B.* Beim Behandeln von α-Anilino-phenylessigsäurenitril mit Schwefelwasserstoff in Alkohol (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1211). — Prismen (aus Alkohol). F: 130°.

α-Carbäthoxyamino-phenylthioessigsäureamid $C_{11}H_{14}O_2N_2S$ = C_2H_5·O_2C·NH·CH(C_6H_5)·CS·NH_2. *B.* Beim Behandeln von α-Carbäthoxyamino-phenylessigsäurenitril mit Schwefelwasserstoff (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1211). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 5-Phenyl-4-thio-hydantoin.

---

[1]) Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung wurden erst nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von PETRESCU (*C.* **1920** III, 588; vgl. a. LEVENE, STEIGER, BASS, *J. biol. Chem.* **82**, 162) beschrieben.

Diaminoderivate der Phenylessigsäure.

3-Amino-4-formamino-phenylessigsäurenitril $C_9H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-formamino-phenylessigsäurenitril mit Eisen und Essigsäure (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1351; BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* 1915 I, 1101; *Frdl.* 12, 139). — Nadeln (aus Wasser). F: 124° (M., K., B.; B. & Co.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (M., K., B.; vgl. B. & Co.). — Liefert beim Kochen in Eisessig 5-Cyanmethyl-benzimidazol (M., K., B.; B. & Co.).

$CH_2 \cdot CN$ / $\cdot NH_2$ / $NH \cdot CHO$

3-Amino-4-acetamino-phenylessigsäurenitril $C_{10}H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-acetamino-phenylessigsäurenitril mit Eisen und Essigsäure (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1348; BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* 1915 I, 1101; *Frdl.* 12, 139). — Krystalle (aus Wasser). F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, sehr wenig löslich in Ligroin. Löslich in Säuren und Alkalien. — Die wäßr. Lösung verändert sich an der Luft sehr schnell. Gibt beim Behandeln mit salpetriger Säure die entsprechende Triazol-Verbindung vom Schmelzpunkt 109—110°. Beim Kochen mit Eisessig entsteht 2-Methyl-5-cyanmethyl-benzimidazol.

4-Formamino-3-acetamino-phenylessigsäurenitril $C_{11}H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-formamino-phenylessigsäurenitril mit Essigsäureanhydrid in Benzol (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1352). — Krystalle (aus Wasser). F: 173°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Chloroform, sehr wenig in Äther und kaltem Wasser.

3.4-Bis-acetamino-phenylessigsäurenitril $C_{12}H_{13}O_2N_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 3-Amino-4-acetamino-phenylessigsäurenitril mit Acetanhydrid in Benzol (MARON, KONTÓROWITSCH, BLOCH, *B.* 47, 1349). — Krystalle (aus Wasser). F: 177° bis 178°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Hitze, leicht löslich in Chloroform, sehr wenig in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Säuren.

3-Amino-4-benzamino-phenylessigsäurenitril $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-benzamino-phenylessigsäurenitril mit Eisen und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* 1915 I, 1101; *Frdl.* 12, 141). — F: 184—185°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Eisessig 5-Cyanmethyl-2-phenyl-benzimidazol.

3-Amino-4-[4-amino-phenylacetamino]-phenylessigsäurenitril $C_{16}H_{16}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-[4-nitro-phenylacetamino]-phenylessigsäurenitril mit Eisen und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 283448; *C.* 1915 I, 1101; *Frdl.* 12, 140). — F: 180—181°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Liefert beim Kochen in Eisessig 5-Cyanmethyl-2-[4-amino-benzyl]-benzimidazol.

2. *Aminoderivate der 2-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Amino-2-methyl-benzonitril, 4-Amino-o-toluylsäurenitril $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-2-methyl-benzonitril mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1089). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°.

CN / $\cdot CH_3$ / NH_2

4-Acetamino-2-methyl-benzoesäure, 4-Acetamino-o-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. RICHTER, *Ar.* 264, 447. — *B.* Bei der Oxydation von 5-Acetamino-2-chloracetyl-toluol mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 136). — Gelbrote Krystalle (aus Wasser). F: 243°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure 4-Amino-2-methyl-benzoesäure (K.; vgl. R.).

5-Acetamino-2-methyl-benzoesäure, 5-Acetamino-o-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 4-Acetamino-2-chloracetyl-toluol mit Permanganat (KUNCKELL, *C.* 1912 I, 1214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

CO_2H / $\cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$

6-Amino-2-methyl-benzoesäure, 6-Amino-o-toluylsäure $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-2-methyl-benzoesäure mit Ferrosulfat und Ammoniak oder, neben 4-Methyl-$\beta.\gamma$-benzisoxazolon-(3), bei der Reduktion von 6-Nitro-2-methyl-benzamid mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* 52, 1083). — Nadeln. F: 125—126° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit Formamid auf ca. 210° 5-Methyl-chinazolon-(4).

CO_2H / $H_2N \cdot$ / $\cdot CH_3$

6-Amino-2-methyl-benzonitril, 6-Amino-o-toluylsäurenitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-2-methyl-benzonitril mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1082). — Krystalle (aus Wasser). F: 127—128°.

4-Chlor-6-amino-2-methyl-benzoesäure, 4-Chlor-6-amino-o-toluylsäure $C_8H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Man kocht das Natriumsalz der 4-Chlor-6-nitro-o-toluylsäure mit Natriumdisulfid-Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 239094; *C.* **1911** II, 1293; *Frdl.* **10**, 491). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. *Aminoderivate der 3-Methyl-benzoesäure.* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Amino-3-methyl-benzoesäure, 2-Amino-m-toluylsäure, 3-Methyl-anthranilsäure $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 479*). *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-m-toluylsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 123, 508; **45**, 445). — F: 172° (WH., H., *Am.* **45**, 445). — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd o-Toluidin (WH., H., *Am.* **45**, 445). Liefert bei Einw. von Jodmonochlorid in verd. Salzsäure 5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäure (WH., H., *Am.* **44**, 124, 508). Beim Erwärmen mit Äthyljodid in alkoh. Kalilauge erhält man 2-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure und 2-Diäthylamino-3-methyl-benzoesäure (?) (WH., H., *Am.* **44**, 123, 508).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$]

2-Amino-3-methyl-benzamid $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ (*S. 480*). *B.* Aus 2-Nitro-3-methyl-benzonitril durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). — F: 149°.

2-Amino-3-methyl-benzonitril $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-3-methyl-benzonitril mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091).— Krystalle. F: 39°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

2-Methylamino-3-methyl-benzoesäure (?), 2-Methylamino-m-toluylsäure (?) $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H(?)$. *B.* In sehr geringer Menge neben 4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure beim Erhitzen von Methyl-o-toluidin mit Methyljodid und Magnesium, zum Schluß unter 28 Atm. Kohlensäuredruck auf 200—210° (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3838). — F: 149°. Fluoresciert in alkoh. Lösung kornblumenblau.

2-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure, 2-Äthylamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-3-methyl-benzoesäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 124, 508). — Prismen (aus Ligroin). F: 71—72°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin mit blauer Fluorescenz.

Eine Verbindung vom Schmelzpunkt 137°, die nach HOUBEN, FREUND (*B.* **46**, 3838) vielleicht diese Konstitution besitzt, entstand beim Erhitzen von Äthyl-o-toluidin mit Äthyljodid und Magnesium unter 32 Atm. Kohlensäuredruck.

2-Diäthylamino-3-methyl-benzoesäure (?), 2-Diäthylamino-m-toluylsäure (?) $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H(?)$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-3-methyl-benzoesäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 124, 508). — Nadeln (aus Ligroin). F: 55—57°. Ziemlich leicht löslich in Ligroin.

5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäure, 5-Jod-2-amino-m-toluylsäure $C_8H_8O_2NI$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Jodmonochlorid auf 2-Amino-3-methyl-benzoesäure in verd. Salzsäure (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 124, 508). — Platten (aus Eisessig), Prismen (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Äthyljodid und Alkali 5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäureäthylester und 5-Jod-2-diäthylamino-3-methyl-benzoesäure.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$, $I \cdot$]

5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäureäthylester, 5-Jod-2-amino-m-toluylsäureäthylester $C_{10}H_{12}O_2NI = H_2N \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäure mit Äthyljodid und Alkali (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 125, 508). — Prismen (aus Petroläther). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther. Unlöslich in verd. Ammoniak.

5-Jod-2-diäthylamino-3-methyl-benzoesäure, 5-Jod-2-diäthylamino-m-toluylsäure $C_{12}H_{16}O_2NI = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2I(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von 5-Jod-2-amino-3-methyl-benzoesäure mit Äthyljodid und Alkali (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 125, 508). — Krystalle (aus Petroläther). F: 125—126°. Ziemlich leicht löslich in Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Löslich in verd. Ammoniak.

4-Amino-3-methyl-benzonitril, 4-Amino-m-toluylsäurenitril $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-3-methyl-benzonitril mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1090). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°.

CN, $\cdot CH_3$, NH_2

4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Methylamino-m-toluylsäure $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 480)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Methyl-o-toluidin mit Methyljodid und Magnesium, zum Schluß unter 28 Atm. Kohlensäuredruck (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3837). — Blättchen (aus Wasser). F: 199°.

4-[Methyl-carbäthoxy-amino]-3-methyl-benzoesäure, 4-[Methyl-carbäthoxy-amino]-m-toluylsäure $C_{12}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Schütteln der vorangehenden Verbindung mit Chlorameisensäureäthylester und verd. Natronlauge (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3838). — Blättchen (aus Wasser). F: 143—144°. Unlöslich in Mineralsäuren.

5-Amino-3-methyl-benzonitril, 5-Amino-m-toluylsäurenitril $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-3-methyl-benzonitril mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1091). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin. — Hydrochlorid. Verflüchtigt sich langsam bei 100°. Löst sich unzersetzt in Wasser.

CN, $H_2N\cdot$, $\cdot CH_3$

6-Methylamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Methylamino-m-toluylsäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt Methyl-p-toluidin mit Methyljodid und Magnesium um und erhitzt das Reaktionsprodukt in Dimethyl-p-toluidin unter Einleiten von Kohlendioxyd auf 260° (HOUBEN, FREUND, *B.* **46**, 3839). — Nadeln (durch Sublimation), Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unscharf bei 128°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

CO_2H, $CH_3\cdot NH\cdot$, $\cdot CH_3$

6-Dimethylamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Dimethylamino-m-toluylsäure $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Neben 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol bei langdauerndem Erhitzen von Dimethyl-p-toluidin mit Formaldehyd und Salzsäure (v. BRAUN, KRUBER, *B.* **45**, 2981). Aus 6-Dimethylamino-3-methyl-benzylalkohol durch Oxydation mit Chromsäure (v. BR., K.) oder durch Erhitzen mit Formaldehyd und Salzsäure im geschlossenen Rohr in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 100° (v. BR., *B.* **49**, 696). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Kalk Dimethyl-p-toluidin. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. F: 202° (v. BR.). — $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 217—218° (v. BR., K.).

3-Chloracetaminomethyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 483)*. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

3-Chloracetaminomethyl-benzoesäure-[β-brom-äthylester] $C_{12}H_{13}O_3NClBr = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Glykolbromhydrin auf 3-Chloracetaminomethyl-benzoylchlorid in Chloroform + Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 452). — Gelbliche Prismen (aus absol. Alkohol). F: 107—108,5° (korr.).

3-Jodacetaminomethyl-benzoesäureäthylester $C_{12}H_{14}O_3NI = CH_2I\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 3-Chloracetaminomethyl-benzoesäureäthylester mit Natriumjodid in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 693). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—116,5° (korr.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Toluol, leicht in Chloroform.

3-Chloracetaminomethyl-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{16}H_{23}O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 3-Chloracetaminomethyl-benzoylchlorid und β-Diäthylamino-äthylalkohol in Chloroform + Pyridin (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 693). — Platten (aus Ligroin). F: 69—70,5° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

3-Chloracetaminomethyl-benzoylchlorid $C_{10}H_9O_2NCl_2 = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chloracetaminomethyl-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid in Toluol (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 693). — Grünliche Prismen (aus Toluol). F: 78—79° (korr.).

3-Chloracetaminomethyl-benzamid $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Chloracetaminomethyl-benzoylchlorid in Chloroform mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung mit einer Kältemischung (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **20**, 694). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 171° bis 172,5° (korr.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 317.

[3 (?)-Chloracetaminomethyl-benzoyl]-harnstoff $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-harnstoff und N-Oxymethyl-chloracetamid in konz. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2432). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: ca. 225—228° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig, sehr wenig löslich in anderen Lösungsmitteln.

4. *Aminoderivate der 4-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Amino-4-methyl-benzonitril, 2-Amino-p-toluylsäurenitril $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 485*). Gibt bei 10-stündigem Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—145° 5-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) (v. JAKUBOWSKI, *B.* **43**, 3028).

[Formel: Benzolring mit CN oben, $\cdot NH_2$ rechts, CH_3 unten]

2-Salicoylamino-4-methyl-benzoesäure, 2-Salicoylamino-p-toluylsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure mit Salicylsäurechlorid in Benzol (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 284735; *C.* **1915** II, 250; *Frdl.* **12**, 677). — Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

3-Amino-4-methyl-benzoesäure, 3-Amino-p-toluylsäure $C_8H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 487*). *B.* Beim Erhitzen von 3-Acetamino-4-methyl-benzoesäure mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 110° (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136). — Krystalle (aus Wasser). F: 162°.

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $\cdot NH_2$ rechts, CH_3 unten]

3-Acetamino-4-methyl-benzoesäure, 3-Acetamino-p-toluylsäure $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Acetamino-4-chloracetyl-toluol mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung (KUNCKELL, *C.* **1912** I, 136) oder von 2-Acetamino-4-[β-jod-propionyl]-toluol mit Kaliumpermanganat in Aceton (JACOBS, HEIDELBERGER, *J. biol. Chem.* **21**, 461). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 279—281° (korr.) (J., H.), 267—270° (Zers.) (K.).

Dimethyl-phenyl-[4-carboxy-benzyl]-ammoniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_3N = (C_6H_5)(CH_3)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — **Chlorid** $C_{16}H_{18}O_2N \cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlormethyl-benzoesäure mit Dimethylanilin auf 60—70° (BASF, D. R. P. 240835; *C.* **1911** II, 1843; *Frdl.* **10**, 141). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 151° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

3.5-Diamino-4-methyl-benzoesäuremethylester, 3.5-Diamino-p-toluylsäuremethylester $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Diamino-p-toluylsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 21). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 129°. Färbt sich an der Luft bräunlich. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin, Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert auf Zusatz von geringen Mengen Mineralsäure violettblau; größere Mengen Säure lassen die Fluorescenz verschwinden.

[Formel: Benzolring mit $CO_2 \cdot CH_3$ oben, $H_2N \cdot$ links, $\cdot NH_2$ rechts, CH_3 unten]

3.5-Bis-acetamino-4-methyl-benzoesäure, 3.5-Bis-acetamino-p-toluylsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Diamino-p-toluylsäure mit Acetanhydrid in Eisessig (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 22). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat 2.6-Bis-acetamino-terephthalsäure.

5. *Aminoderivat einer Methylbenzoesäure von unbekannter Konstitution* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

Dimethyl-o-toluidin-carbonsäure-(x)-[methyl-o-toluidid] $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* In sehr geringer Menge neben N.N'-Dimethyl-N.N'-di-o-tolyl-harnstoff beim Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin mit Phosgen und Aluminiumchlorid auf 160° (RASSOW, REUTER, *J. pr.* [2] **85**, 495). — Täfelchen (aus Äther). Löslich in Säuren. — **Pikrat** $C_{18}H_{22}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nädelchen. F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivate der β-Phenyl-propionsäure* $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[4-Amino-phenyl]-propionsäure und ihre Derivate.

β-[4-Amino-phenyl]-propionsäure, 4-Amino-hydrozimtsäure $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 491)*. Liefert mit Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung 4-Benzamino-hydrozimtsäure, in Pyridinlösung eine Verbindung $C_{37}H_{35}O_6N_3$ (s. u.) (HELLER, *B.* **46**, 3982).

Verbindung $C_{37}H_{35}O_6N_3$. *B.* Aus 4-Amino-hydrozimtsäure und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (HELLER, *B.* **46**, 3982). — Krystalle (aus Eisessig). Sintert von ca. 210° an und schmilzt gegen 240° zu einer zähen Flüssigkeit. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in anderen Lösungsmitteln. Wird beim Kochen mit verd. Natronlauge nicht gelöst.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 492)*. Schuppen (aus Alkohol). F: 34° (VORLÄNDER, ERNST, *Ph. Ch.* **93**, 522).

[4-Amino-hydrocinnamoyl]-p-cumarsäuremethylester $C_{19}H_{19}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Nitro-hydrocinnamoyl]-p-cumarsäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 130) durch Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (v. KONEK, PACSU, *B.* **51**, 860). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus wäßrig-alkoholischer Salzsäure). Zersetzt sich gegen 250°. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

β-[4-(4-Äthoxy-benzalamino)-phenyl]-propionsäureäthylester, 4-[4-Äthoxy-benzalamino]-hydrozimtsäureäthylester $C_{20}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-hydrozimtsäureäthylester und 4-Äthoxy-benzaldehyd (VORLÄNDER, ERNST, *Ph. Ch.* **93**, 522). — Blättchen (aus Alkohol). F: 59°. Die unterkühlte Schmelze wird unterhalb 34° krystallinisch-flüssig. Über rhythmische Krystallisation aus dem Schmelzfluß vgl. V., E.

β-[4-Benzamino-phenyl]-propionsäure, 4-Benzamino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-hydrozimtsäure und Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung (HELLER, *B.* **46**, 3982). — Blättchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 194—195°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser.

β-Amino-β-phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

β-Amino-β-phenyl-propionsäure, β-Amino-hydrozimtsäure $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

a) ***In wäßr. Lösung rechtsdrehende Form, d-β-Amino-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus d-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure beim Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2024). — Triklin hemiedrische (?) Tafeln (aus Wasser). F: ca. 234—235° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: ca. +7° (in Wasser; p = 1), —1,3° (in 1n-Salzsäure; p = 9,5), —9,1° (in 1n-NaOH; p = 9). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in warmem Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure schwach linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure. — Hydrochlorid. Nadeln.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verestern von d-β-Amino-β-phenyl-propionsäure mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2027). — Dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Kp_{13}: ca. 155°. D_4^{20}: 1,063. $[\alpha]_D^{20}$: +13,7° (unverd.). — Gibt bei Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in der Kälte und nachfolgender Verseifung Zimtsäure und schwach linksdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

d-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inakt. β-Formamino-β-phenyl-propionsäure mit Chinidin in siedendem Methanol; das Chinidinsalz der d-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure krystallisiert zuerst aus (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2022). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 142—143° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: +116,4° (in absol. Alkohol; p = 10). In Wasser etwas schwerer löslich als die inakt. Form. — Chinidinsalz. Nadeln (aus Methanol).

b) ***In wäßr. Lösung linksdrehende Form, l-β-Amino-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus l-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* **43**, 2026). — Krystalle (aus Wasser). F: 234—235° (korr.; Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: ca. —7,5° (in Wasser; p = 1), +1,3° (in 1n-Salzsäure, p = 10); $[\alpha]_D^{20}$: +8,9° (in 1n-Natronlauge; p = 10). Ziemlich schwer

löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol. — Liefert bei der Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure schwach rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure. — Kupfersalz. Tafeln oder Spieße.

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nicht rein erhalten. Dickflüssiges Öl. Kp_{12}: ca. 155°; D_4^{20}: 1,063 (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* 43, 2027). — Liefert bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgender Verseifung mit 1n-NaOH Zimtsäure und schwach rechtsdrehende β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

l-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung von inakt. β-Formamino-β-phenyl-propionsäure mit Chinidin in siedendem Methanol; das Chinidinsalz der l-β-Formamino-β-phenyl-propionsäure bleibt in Lösung; man führt es in das Chininsalz über, krystallisiert wiederholt aus verd. Alkohol um und zerlegt mit Natronlauge (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* 43, 2023). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 142—143° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$: —114,4° (in absol. Alkohol; p = 10). In Wasser etwas schwerer löslich als die inaktive Form.

c) ***Inakt. Form, dl-β-Amino-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 493)*. Wird nach Verabfolgung an Katzen oder Hunde größtenteils unverändert im Harn ausgeschieden (DAKIN, *J. biol. Chem.* 8, 35).

Inakt. β-Formamino-β-phenyl-propionsäure, β-Formamino-hydrozimtsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. β-Amino-β-phenyl-propionsäure durch Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure (E. FISCHER, SCHEIBLER, GROH, *B.* 43, 2021). — Prismen (aus Wasser). Erweicht bei 125°, F: 128—129° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Essigester und Aceton, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Läßt sich mit Hilfe von Chinidin und Chinin in die optisch aktiven Komponenten spalten.

β-Ureido-β-phenyl-propionsäure, β-Ureido-hydrozimtsäure $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 494)*. *B.* Zur Bildung aus β-Amino-β-phenyl-propionsäure und Kaliumcyanat (POSNER, *B.* 38, 2323) vgl. DAKIN, *J. biol. Chem.* 8, 38. — F: 194° bis 195° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Geht beim Kochen mit 10%iger Salzsäure in 2.6-Dioxo-4-phenyl-hexahydropyrimidin (Phenyldihydrouracil, Syst. No. 3591) über (D.).

β-Amino-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-zimtsäureäthylester und 3 Mol Hydroxylamin in absol. Alkohol bei 10-stündigem Kochen (POSNER, *A.* 389, 40). Aus 2-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimtsäure-hydroxylamid beim Kochen mit Wasser oder Alkohol (P., *A.* 389, 39). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 222° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol und in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien und in Sodalösung.

β-Amino-β-[3-nitro-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-zimtsäure oder deren Äthylester bei 10-stdg. Kochen mit 3 Mol Hydroxylamin in absol. Alkohol (POSNER, *A.* 389, 40, 42). Aus 3-Nitro-β-hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäure beim Kochen mit Wasser (P.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 236° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol; sehr leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

β-Amino-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro-β-amino-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäureäthylester und überschüssigem Hydroxylamin in absol. Alkohol bei 10-stdg. Kochen (POSNER, *A.* 389, 44). — Gelbliches Krystallpulver (aus 50%igem Alkohol). Bräunt sich bei 215°, F: 226° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

α-Amino-β-phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

α-Amino-β-phenyl-propionsäure, α-Amino-hydrozimtsäure, β-Phenyl-alanin, Phenylalanin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure, d-Phenylalanin, d(+)-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 494)*. *B.* {Aus linksdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure .... (E. FISCHER, CARL, *B.* 39, 4002}; vgl. SENTER, DREW, MARTIN, *Soc.* 113, 153). — Liefert bei der Behandlung mit Bariumnitrit und verd. Schwefelsäure rechtsdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (SUWA, *H.* 72, 130). — Zeigt keine chemotaktische Wirkung gegen Bakterien (H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* 97, 184).

Linksdrehende α-Methylamino-β-phenyl-propionsäure, N-Methyl-d-phenylalanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-d-phenylalanin durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° oder besser durch

Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 85—90° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 372). — Süßlich-bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. $[\alpha]_D^{18}$: —48,4° (in 1n-Natronlauge; p = 6,4); $[\alpha]_D^{20}$: —17,7° (in 1n-Salzsäure; p = 6). Löslich in der Hitze in Wasser, Methanol und Alkohol, sehr wenig löslich in anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Tafeln (aus alkoh. Salzsäure durch Äther gefällt). Verliert leicht Chlorwasserstoff.

Linksdrehende α-Ureido-β-phenyl-propionsäure, N-Carbaminyl-d-phenylalanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von N-Carbaminyl-dl-phenylalanin mit Strychnin in Methanol + Aceton; das Strychninsalz des N-Carbaminyl-d-phenylalanins scheidet sich zuerst aus (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 33). — Prismen (aus Wasser). F: 195—196°. $[\alpha]_D$: —36,9° (in 1n-Ammoniak; c = 1). Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure rechtsdrehendes 5-Benzyl-hydantoin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\langle{CO\cdot NH \atop NH\cdot CO}\rangle$ (Syst. No. 3591). Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) oder beim Kochen mit Barytwasser erhält man dl-Phenylalanin. — Strychninsalz. $C_{21}H_{22}O_2N_2 + C_{10}H_{12}O_3N_2$. Tafeln (aus verd. Methanol). F: 225,5—226°. $[\alpha]_D$: —33,0° (in Methanol; c = 2). Schwer löslich in Wasser, Methanol und Chloroform, sehr wenig in Aceton.

Linksdrehende α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure] $C_{18}H_{19}O_4N = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)]_2NH$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf linksdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure in Wasser oder in verschiedenen Alkoholen, neben rechtsdrehendem Phenylalanin (SENTER, DREW, MARTIN, *Soc.* 113, 153, 162). — Zersetzt sich bei 245° bis 251°. Höchste beobachtete Drehung: $[\alpha]_{546}$: —35° (in ca. 0,05n-Natronlauge; c = 0,5).

In Acetonlösung rechtsdrehende α-p-Toluolsulfamino-β-phenyl-propionsäure, N-p-Toluolsulfonyl-d-phenylalanin $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von d-Phenylalanin in verd. Natronlauge mit einer äther. Lösung von p-Toluolsulfochlorid (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 369). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 164—165° (korr.). $[\alpha]_D^{19}$: +2,4° (in Aceton; p = 7,5); die Lösung in Chloroform ist schwach linksdrehend. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester, Eisessig und Chloroform, schwerer in heißem Benzol, sehr wenig in Petroläther und Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf 70—95° d-Phenylalanin und p-Tolylmercaptan (F., *B.* 48, 97). — $NaC_{16}H_{16}O_4NS + 3^1/_2H_2O$. Spieße (aus Wasser) (F., L.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Rechtsdrehende α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-β-phenyl-propionsäure, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-d-phenylalanin $C_{17}H_{19}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von N-p-Toluolsulfonyl-d-phenylalanin mit Methyljodid und verd. Natronlauge bei 68—70° in einer Druckflasche (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 370). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 92—93° (benzolfrei). $[\alpha]_D^{20}$: +32,6° (in Aceton; p = 8). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und heißem Benzol, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid N-Methyl-d-phenylalanin. — $NaC_{17}H_{18}O_4NS + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das entwässerte Salz zieht an der Luft wieder Feuchtigkeit an.

b) ***Linksdrehende α-Amino-β-phenyl-propionsäure, l-Phenylalanin, l(—)-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 495).* Das natürliche Phenylalanin entspricht konfigurativ dem natürlichen Alanin (Ergw. Bd. III/IV, S. 489) (vgl. KARRER, KEHL, *Helv.* 13, 50). — *V.* In etiolierten Zuckerrüben-Schößlingen (v. LIPPMANN, *B.* 49, 107 Anm. 1). Ein Phenylalanin von unbekanntem optischem Verhalten wurde im Steinpilz (Boletus edulis) nachgewiesen (REUTER, *H.* 78, 191; WINTERSTEIN, REUTER, KOROLEW, *L. V. St.* 79/80, 547). — *B.* Aus dem Ammoniumsalz der Phenylbrenztraubensäure bei der Durchblutung der überlebenden Leber (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* 29, 425; 38, 403). Zusammenstellungen über Ausbeuten an l-Phenylalanin bei der Hydrolyse verschiedener Proteine: E. STRAUSS, W. A. COLLIER in C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Bd. I [Jena 1924], S. 696—701; E. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon Bd. IX [Berlin 1915], S. 131; Bd. XI [1924], S. 160; Bd. XII, [1930], S. 602; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 596. Besonders viel l-Phenylalanin enthalten die Proteine aus Tuberkelbazillen und aus Mykobakterium lacticola (TAMURA, *H.* 87, 104). — l-Phenylalanin liefert bei der Einw. von salpetriger Säure linksdrehende α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (SUWA, *H.* 72, 129; DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.*

18, 46). — Chemotaktische Wirksamkeit gegen Bakterien: H. PRINGSHEIM, E. G. PRINGSHEIM, *H.* 97, 184. Über das Verhalten von l-Phenylalanin als Bestandteil des Nahrungseiweißes vgl. ABDERHALDEN, *H.* 96, 18. — Pikrolonat $C_9H_{11}O_2N+C_{10}H_8O_5N_4$. F: 208° (Zers.) (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 135). $[\alpha]_D^{20}$: +30,1° (in Alkohol; auf reines l-Phenylalanin-pikrolonat umgerechnet).

Rechtsdrehende α-Methylamino-β-phenyl-propionsäure, N-Methyl-l-phenylalanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Methylamin in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* 49, 1359). Durch Erhitzen von N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-l-phenylalanin mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 100° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 374). — Nadeln (aus Wasser). $[\alpha]_D^{18}$: +49,7° (in 0,1n-Natronlauge; p = 1,6) (F., L.).

Rechtsdrehende α-Ureido-β-phenyl-propionsäure, N-Carbaminyl-l-phenylalanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Spaltung von N-Carbaminyl-dl-phenylalanin mit Hilfe von Strychnin in Methanol + Aceton; das Strychninsalz des N-Carbaminyl-l-phenylalanins bleibt in Lösung (DAKIN, DUDLEY, *J. biol. Chem.* 17, 34). Durch Erwärmen von l-Phenylalanin mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung und nachfolgendes Ansäuern mit Salzsäure (D., D.). Aus dem Natriumsalz des l-Phenylalanins und Harnstoff in siedendem Wasser (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* 38, 402). — Prismen (aus Wasser); F: 195—196°; $[\alpha]_D$: +36,3° (in 1n-Ammoniak; p = 1) (D., D.). Krystalle (aus Wasser); F: 178—179° (Zers.); die wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes ist rechtsdrehend (E., SCH.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure linksdrehendes 5-Benzyl-hydantoin (Syst. No. 3591) (D., D.). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) oder beim Kochen mit Barytwasser dl-Phenylalanin (D., D.).

Rechtsdrehende α.α'-Imino-bis-[β-phenyl-propionsäure] $C_{18}H_{19}O_4N = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)]_2NH$. *B.* In sehr geringer Menge bei der Einw. von Ammoniak auf rechtsdrehende α-Brom-β-phenyl-propionsäure in Acetonitril oder Benzylalkohol, neben linksdrehendem oder nahezu inakt. Phenylalanin (SENTER, DREW, MARTIN, *Soc.* 113, 153, 162). — Zersetzt sich bei 245—251°. $[\alpha]_{546}$: +30° (in ca. 0,05 n-Natronlauge; c = 0,17).

Glycyl-l-phenylalanin $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 498). V.* Im Dünndarm-Inhalt des Schweines (ABDERHALDEN, *H.* 81, 318; vgl. *H.* 78, 388).

In Acetonlösung linksdrehende α-p-Toluolsulfamino-β-phenyl-propionsäure, N-p-Toluolsulfonyl-l-phenylalanin $C_{16}H_{17}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* analog N-p-Toluolsulfonyl-d-phenylalanin (S. 604). — Krystalle. F: 164° bis 165° (korr.) (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 373). $[\alpha]_D^{20}$: —2,1° (in Aceton; p = 7,5). — $NaC_{16}H_{16}O_4NS + 3^1/_2H_2O$.

Linksdrehende α-[p-Toluolsulfonyl-methyl-amino]-β-phenyl-propionsäure, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-l-phenylalanin $C_{17}H_{19}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* analog N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-d-phenylalanin (S. 604). — F: 92,5—94° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 374). $[\alpha]_D^{20}$: —32,4° (in Aceton; p = 7,3). — $NaC_{17}H_{18}O_4NS + 2H_2O$. Krystalle.

c) ***Derivat einer opt.-akt. α-Amino-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ ***von ungewisser sterischer Zugehörigkeit.***

Rechtsdrehende α-Benzylamino-β-phenyl-propionsäure, rechtsdrehendes N-Benzyl-phenylalanin $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus rechtsdrehender α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Benzylamin in Äther (E. FISCHER, v. MECHEL, *B.* 49, 1360). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 225° (korr.). $[\alpha]_D^{18}$: +17,8° (in 0,4 n-Natronlauge; p = 6). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser. — Hydrochlorid. Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_{16}H_{17}O_2N + HNO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure). — $Cu(C_{16}H_{16}O_2N)_2$. Hellblaues Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

d) ***Inaktive α-Amino-β-phenyl-propionsäure, dl-Phenylalanin*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 498). B.* Beim Erhitzen von α-Amino-benzylmalonsäure auf 120—125° (LUTZ, Ж. 41, 1525; *C.* 1910 I, 907). In geringer Menge bei der Einw. von Wasserstoff auf Tyrosin in Gegenwart von Platin (WEINHAGEN, *Biochem. J.* 11, 276). Aus 5-Benzyl-hydantoin (Syst. No. 3591) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), Jod und rotem Phosphor oder mit Bariumhydroxyd und Wasser (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* 45, 374). Aus 5-Benzal-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3592) durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* 12, 212; vgl. indessen HAMLIN, *Am. Soc.* 35, 1899 Anm. 2). — Bei 23,7° lösen sich 14,06 g Phenylalanin in

1000 cm³ Wasser (SCHRYVER, *Pr. Roy. Soc.* [B] 83 [1911], 122). Einfluß verschiedener Salze auf die Löslichkeit in Wasser: SCH.; PFEIFFER, WITTKA, *B.* 48, 1043. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßriger, alkalischer und salzsaurer Lösung: KOBER, *J. biol. Chem.* 22, 440. Isoelektrischer Punkt: $[H^\cdot] = ca.\ 3{,}3 \times 10^{-6}$ (MICHAELIS, *Bio. Z.* 47, 252). Hydrolyse von Estern durch wäßr. Lösungen von Phenylalanin: FALK, NELSON, *Am. Soc.* 34, 837; HAMLIN, *Am. Soc.* 35, 1899.

Phenylalanin liefert bei der Oxydation mit N_2O_4 enthaltender rauchender Salpetersäure 4-Nitro-benzoesäure und geringere Mengen Oxalsäure und Pikrinsäure; bei der Oxydation mit stickoxydfreier oder stickoxydarmer Salpetersäure tritt Oxalsäure nicht auf (MÖRNER, *H.* 95, 273, 276, 288, 307; 98, 114). Einw. von 4-Nitro-benzylbromid auf Phenylalanin-Natrium in Alkohol: LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1731. Phenylalanin gibt mit Formaldehyd und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Methylen-dl-phenylalanin (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] 95, 309). Über ein bei mehrstündigem Kochen mit Formaldehyd-Lösung entstehendes Produkt vgl. GALEOTTI, *Bio. Z.* 53, 489. Phenylalanin liefert mit Methylal in konz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur 1.2.3.4-Tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) (PICTET, SPENGLER, *B.* 44, 2034; P., D. R. P. 241425; *C.* 1912 I, 177; *Frdl.* 10, 1185). Bindung von Kohlendioxyd durch Phenylalanin in Gegenwart von Barytwasser: SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* 81, 273. Phenylalanin gibt mit Kaliumcyanat und Salzsäure je nach den Reaktionsbedingungen Carbaminyl-dl-phenylalanin (DAKIN, *C.* 1909 II, 641) oder 5-Benzyl-hydantoin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC\langle{}^{CO\cdot NH}_{NH\cdot CO}$ (Syst. No. 3591) (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* 45, 373). Liefert mit Kaliumrhodanid oder Ammoniumrhodanid in Acetanhydrid + Eisessig 1-Acetyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3591) (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* 12, 211; J., NICOLET, *Am.* 49, 200). Das Kaliumsalz liefert mit Phenylsenföl in siedendem verdünntem Alkohol 3-Phenyl-5-benzyl-2-thio-hydantoin (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* 10, 144). — dl-Phenylalanin wird durch den Schimmelpilz Oidium lactis unter Bildung von rechtsdrehender α-Oxy-β-phenyl-propionsäure vergoren (EHRLICH, JACOBSEN, *B.* 44, 894). Wird in der künstlich durchbluteten Leber in l-Tyrosin übergeführt (EMBDEN, BALDES, *Bio. Z.* 55, 317). {Bewirkt in künstlich durchbluteter Leber .... Steigerung der Acetonbildung .... *B. Ph. P.* 11, 325}; vgl. a. WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* 9, 148). Über das Verhalten von dl-Phenylalanin im Organismus vgl. LEVENE, MEYER, *C.* 1910 I, 556.

Phenylalanin gibt (wie andere Aminosäuren) in wäßr. Lösung mit Ninhydrin eine blaue Färbung (RUHEMANN, *Soc.* 97, 2030; ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* 72, 37); Empfindlichkeit dieser Reaktion: A., SCH., *H.* 85, 146. Über colorimetrische Bestimmung auf Grund der Reaktion mit Ninhydrin vgl. HARDING, MACLEAN, *J. biol. Chem.* 20, 227. Phenylalanin wird in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Soda und Mercuriacetat gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 40, 509). Trennung von Glykokoll durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat: PFEIFFER, WITTKA, *B.* 48, 1043. Trennung von Asparaginsäure und Glutaminsäure durch Fällung mit Pikrolonsäure: LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 138.

$Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Hellblaue Schuppen (aus verd. Alkohol) (WEINHAGEN, *Biochem. J.* 11, 276). — $3C_9H_{11}O_2N + H_3PO_4 + 12WO_3 + 4H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser); löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Methanol und Aceton (DRUMMOND, *Biochem. J.* 12, 12, 22). — **Pikrolonat** $C_9H_{11}O_2N + C_{10}H_8O_5N_4$. Zersetzt sich bei 211—212° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 138).

dl-Phenylalanin-äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 499)*. *B.* Aus α-Nitrosohydrazino-β-phenyl-propionsäureäthylester (Syst. No. 2080) beim Erhitzen auf 115—120° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] 96, 318). — Öl. Kp_{15}: 148°. — **Pikrat.** F: 154°.

dl-Phenylalanin-amid $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$ *(S. 500)*. *B.* Bei mehrtägigem Schütteln von dl-Phenylalanin-äthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (BORNWATER, *R.* 36, 255). — F: 138—139°. — Gibt mit Oxalylchlorid in siedendem Benzol 3.5.6-Trioxo-2-benzyl-piperazin.

Inakt. α-Methylamino-β-phenyl-propionsäure, N-Methyl-dl-phenylalanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Methylamin in wäßr. Lösung (FRIEDMANN, GUTMANN, *Bio. Z.* 27, 493). — Blättchen (aus Wasser). Sublimiert unter geringer Zersetzung bei 252—254°.

α-Dimethylamino-β-phenyl-propionsäure-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-dl-phenylalanin-hydroxymethylat $C_{12}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Umsetzung von dl-Phenylalanin mit Dimethylsulfat und wäßr. Kalilauge (NOVÁK, *B.* 45, 845). — **Chloraurat** $C_{12}H_{18}O_2N\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus 50%/$_0$igem Alkohol). F: 93—94° (korr.) (N.), 94—95° (ENGELAND, *B.* 43, 2663). Schwer löslich in kaltem Wasser (N.). — **Chloroplatinat** $2C_{12}H_{18}O_2N\cdot Cl + PtCl_4$

$+H_2O$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 195,5—196,5° (korr.; Zers.) (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Eine Verbindung, die als Salz des entsprechenden **Methylesters** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ angesehen wird, erhielt ENGELAND (*B.* 43, 2663) durch Behandlung von dl-Phenylalanin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge. — **Chloroplatinat** $2C_{13}H_{20}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. F: 177—178°.

α-Anilino-β-phenyl-propionsäure, N-Phenyl-dl-phenylalanin $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Anilino-benzylmalonsäure bei kurzem Aufkochen einer alkoh. Lösung (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 36, 1739). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 170—173°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und kaltem Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt mit Phenylisocyanat bei 140—150° 1.3-Diphenyl-5-benzyl-hydantoin (Syst. No. 3591) und geringe Mengen 2-Benzyl-indoxyl (Syst. No. 3117); reagiert analog mit Phenylsenföl.

Äthylester $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Krystalle (aus Alkohol). F: 48—49°; Kp_{12}: 206—209°; Kp_{19}: 218—221° (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 36, 1739).

Inakt. α-Methylenamino-β-phenyl-propionsäure, N-Methylen-dl-phenylalanin $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(N{:}CH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dl-Phenylalanin durch Einw. von Formaldehyd und Natronlauge in wäßr. Lösung (FRANZEN, FELLMER, *J. pr.* [2] 95, 309). — Krystallpulver. Enthält 2 Mol Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. — Fällungsreaktionen: F., F. — $Cu(C_{10}H_{10}O_2N)_2 + 2H_2O$. Blaues Pulver. — $Ba(C_{10}H_{10}O_2N)_2 + H_2O$.

Benzoyl-dl-phenylalanin-äthylester $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 501)*. *B.* {Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) . . . . . (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2523}; *J. pr.* [2] 82, 327). — F: 89—91°; zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser.

Benzoyl-dl-phenylalanin-chlorid $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot COCl$ *(S. 501)*. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) in Äther (MOHR, STROSCHEIN, *J. pr.* [2] 82, 330).

Benzoyl-dl-phenylalanin-amid $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ *(S. 501)*. *B.* {Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) . . . . (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2523}; *J. pr.* [2] 82, 328).

Benzoyl-dl-phenylalanin-anilid $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 502)*. *B.* {Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) . . . . (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2523}; *J. pr.* [2] 82, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234°; zersetzt sich bei 280°. 1 g löst sich in ca. 190 cm³ siedendem 94%igem Alkohol; sehr wenig löslich in siedendem Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Äther, unlöslich in Wasser.

[Benzoyl-dl-phenylalanyl]-glycin $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 502)*. *B.* {Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolon-(5) . . . . (MOHR, STROSCHEIN, *B.* 42, 2523}; *J. pr.* [2] 82, 333, 334). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich von 230° an, schmilzt bei 240—242°.

N.N'-Oxalyl-bis-[dl-phenylalanin-äthylester] $C_{24}H_{28}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO-]_2$. *B.* Aus salzsaurem dl-Phenylalanin-äthylester und $^1/_2$ Mol Oxalylchlorid in siedendem Benzol (BORNWATER, *R.* 36, 255). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123,5°.

Inakt. α-Ureido-β-phenyl-propionsäure, N-Carbaminyl-dl-phenylalanin $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 502)*. *B.* Durch Kochen von dl-Phenylalanin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, *H.* 90, 131). Aus 5-Benzyl-hydantoin (Syst. No. 3591) bei kurzem Kochen mit verd. Natronlauge (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* 45, 373). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 175° (L.), im offenen Röhrchen bei 190° (Zers.) (WH., H.). Löst sich bei 20° in ca. 600 Tln. Wasser oder in ca. 4000 Tln. feuchtem Äther (L.). — Läßt sich mit Hilfe von Strychnin in Methanol + Aceton in die optisch-aktiven Komponenten spalten (DAKIN, DUDLEY, *J. biol Chem.* 17, 33). Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in 5-Benzyl-hydantoin über (WH., H.; L.). — Verhalten bei der Stickstoff-Bestimmung nach VAN SLYKE: ROHDE, *J. biol. Chem.* 36, 471. — **Bariumsalz.** Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (L.).

Inakt. α-[ω-Phenyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure, N-Anilinoformyl-dl-phenylalanin $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ *(S. 503)*. *B.* Bei der Reduktion von 3-Phenyl-5-benzal-hydantoin (Syst. No. 3592) mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge (JOHNSON, BRAUTLECHT, *Am. Soc.* 33, 1536). — F: 180—181° (Zers.).

Inakt. α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-phenyl-propionsäure, N-[Carboxymethylcarbaminyl]-dl-phenylalanin $C_{12}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3591) beim Erhitzen mit verd. Kalilauge (JOHNSON, BATES, *Am. Soc.* 38, 1096). — Prismen (aus Wasser).

F: 176—177° (Zers.). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in 5-Benzyl-hydantoin-essigsäure-(3) über. — $K_2C_{12}H_{12}O_4N_2$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 268—269°.

Inakt. α.α' - Imino - bis - [β - phenyl - propionsäure] $C_{18}H_{19}O_4N$ = $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)]_2NH$. *B.* Aus inakt. α-Brom-β-phenyl-propionsäure und Ammoniak in Acetonitril-Lösung bei längerem Aufbewahren (SENTER, DREW, MARTIN, *Soc.* 113, 161). — Blättchen oder Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 235°, F: 262—264° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. Unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in verd. Alkalien.

Inakt. α-Amino-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäure, inakt. β-[3-Chlor-phenyl]-alanin $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. N-Benzoyl-β-[3-chlor-phenyl]-alanin bei 20-stündigem Kochen mit Salzsäure (D: 1,125) (FLATOW, *H.* 64, 383). — Nadeln. F: 234° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Die wäßr. Lösung schmeckt erst süß, dann widerlich bitter. Nach Verfütterung an Kaninchen findet sich im Harn neben anderen Produkten 3-Chlor-phenylbrenztraubensäure.

Inakt. α-Benzamino-β-[3-chlor-phenyl]-propionsäure, N-Benzoyl-β-[3-chlor-phenyl]-alanin $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Phenyl-4-[3-chlor-benzal]-oxazolon-(5) (Syst. No. 4284) mit 6%iger Natronlauge auf dem Wasserbad und Reduktion der entstandenen 3-Chlor-α-benzamino-zimtsäure mit der berechneten Menge 2,3%igem Natriumamalgam (FLATOW, *H.* 64, 382). — Säulen (aus Eisessig). F: 174°. Sehr wenig löslich in Wasser und in Salzsäure.

Inakt. α-Amino-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure, inakt. β-[4-Chlor-phenyl]-alanin $C_9H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. N-Benzoyl-β-[4-chlor-phenyl]-alanin durch 24-stündiges Kochen mit 10%iger Salzsäure (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* 27, 103). — Blättchen (aus Wasser). F: 243—244° (Zers.). — Nach dem Verfüttern an Hunde findet sich im Harn 4-Chlor-phenacetaminoessigsäure (Ergw. Bd. IX, S. 178) (F., M., *Bio. Z.* 27, 109). — $C_9H_{10}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

Inakt. α-Benzamino-β-[4-chlor-phenyl]-propionsäure, inakt. N-Benzoyl-β-[4-chlor-phenyl]-alanin $C_{16}H_{14}O_3NCl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzamino-β-[4-chlor-phenyl]-acrylsäure (Ergw. Bd. X, S. 326) mit Natriumamalgam und verd. Natronlauge (FRIEDMANN, MAASE, *Bio. Z.* 27, 102). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser.

Diaminoderivate der β-Phenyl-propionsäure.

β-Amino-β-[3-amino-phenyl]-propionsäure, 3-β-Diamino-hydrozimtsäure $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-stündigem Kochen von 3-Amino-zimtsäure oder 3-Amino-zimtsäureäthylester mit methylalkoholischer oder alkoholischer Hydroxylaminlösung (POSNER, *A.* 389, 47). — Gelbliches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 228° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser.

α-Amino-β-[4-amino-phenyl]-propionsäure, 4.α-Diamino-hydrozimtsäure, β-[4-Amino-phenyl]-alanin $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 507)*. Verhalten im Organismus des Alkaptonurikers: BLUM, *H.* 67, 192.

β-Amino-α-benzamino-β-phenyl-propionsäure, β-Amino-α-benzamino-hydrozimtsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Hydroxylamino-α-benzamino-hydrozimthydroxamsäure (Syst. No. 1939) bei kurzem Kochen mit Wasser (POSNER, *A.* 389, 102). Aus α-Benzamino-zimtsäureäthylester *(Hptw. Bd. X, S. 684)* bei mehrstündigem Kochen mit Hydroxylamin in Methanol (P., *A.* 389, 103). — Krystallpulver. F: 193° (Zers.). Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalien und Ammoniak.

α-Benzamino-β-ureido-β-phenyl-propionsäure, α-Benzamino-β-ureido-hydrozimtsäure $C_{17}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α-benzamino-hydrozimtsäure und Kaliumcyanat in heißem Wasser (POSNER, *A.* 389, 103). — Krystalle (aus Wasser). F: 205°.

2. *Aminoderivate der α-Phenyl-propionsäure* $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$.

α-Amino-α-phenyl-propionsäure, α-Amino-hydratropasäure, α-Phenyl-alanin $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-α-phenyl-propionsäure, d-α-Amino-hydratropasäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(CH_3)(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Formylderivat (S. 609) durch Kochen mit 1n-Bromwasserstoffsäure (McKENZIE, CLOUGH, *Soc.* 101, 396). — Prismen (aus Wasser). Sublimiert bei ca. 295°. $[\alpha]_D^{18}$: +90,1° (in 1n-Salzsäure; c = 3,9), +70,0°

(in Wasser; c = 2). 100 g Wasser lösen bei 22° ca. 3,2 g; unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei 0° mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure, mit Natriumnitrit und rauchender Salzsäure nahezu inakt. α-Chlor-α-phenyl-propionsäure.

Rechtsdrehende α-Formamino-α-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Formamino-α-phenyl-propionsäure durch Umsetzen mit Chinin in siedendem Wasser, Umkrystallisieren des beim Abkühlen auskrystallisierenden Chininsalzes aus Wasser und Zerlegen mit Sodalösung (McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 395). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). $[\alpha]_D^{15}$: +130,1° (in verd. Natronlauge); $[\alpha]_D^{18}$: +91,9° (in Alkohol; c = 3,2). In Wasser schwerer löslich als die inaktive Form.

b) ***Linksdrehende α-Amino-α-phenyl-propionsäure, l-α-Amino-hydratropasäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Formylderivat (s. u.) durch Kochen mit 1n-Bromwasserstoffsäure (McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 396). — Prismen (aus Wasser). Sublimiert bei ca. 295°. $[\alpha]_D^{19}$: —90,3° (in 1n-Salzsäure; c = 2,7); $[\alpha]_D^{20}$: — 69,5° (in Wasser; c = 1,8). — Gibt mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure inakt. α-Oxy-α-phenyl-propionsäure.

Linksdrehende α-Formamino-α-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mit Chinin in wäßr. Lösung; man führt das in Lösung bleibende Chininsalz der linksdrehenden Form in das Cinchonidinsalz über und zerlegt dieses mit Salzsäure (McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 395). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: —128,1° (in verd. Natronlauge); $[\alpha]_D^{17}$: —91,6° (in Alkohol; c = 3,8).

c) ***Inakt. α-Amino-α-phenyl-propionsäure, dl-α-Amino-hydratropasäure*** $C_9H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 507)*. Sublimiert bei 268—270°, ohne zu schmelzen (McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 393). 100 g Wasser lösen bei 22° ca. 4,8 g.

Inakt. α-Formamino-α-phenyl-propionsäure $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$. *B.* Aus inakt. α-Amino-α-phenyl-propionsäure und wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbad (McKenzie, Clough, *Soc.* **101**, 393). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 178—179° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aceton, schwer in kaltem Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform. — Läßt sich mit Hilfe von Chinin und Cinchonidin in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen.

α-Ureido-α-phenyl-propionsäureäthylester $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) α-Amino-α-phenyl-propionsäureäthylester und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 805). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. — Liefert beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Wasser 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3591).

α-Carbäthoxyamino-α-phenyl-propionsäureamid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Amino-α-phenyl-propionsäureamid *(Hptw., S. 508)* und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Sodalösung (Chem. Fabr. v. Heyden, D.R.P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 805). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191°. — Gibt beim Kochen mit 33%iger Kalilauge 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3591).

α-Ureido-α-phenyl-propionsäurenitril $C_{10}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-α-phenyl-propionsäurenitril *(Hptw., S. 508)* und Kaliumcyanat in salzsaurer Lösung (Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 310427; *C.* **1919** II, 423; *Frdl.* **13**, 805). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 5-Methyl-5-phenyl-hydantoin (Syst. No. 3591).

N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-α-phenyl-propionsäure] $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Verseifung von N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-α-phenyl-propionsäurenitril] mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure unter Kühlung (Schlesinger, *B.* **45**, 1491; Ж. **46**, 1593). — Amorphes Pulver. Färbt sich beim Erwärmen auf 155° oberflächlich orange. — Wird beim Kochen mit alkoh. Salzsäure nicht verestert. — $C_{20}H_{24}O_4N_2 + 2HCl$. Krystalle. Unlöslich in Wasser, Aceton und Alkohol, löslich in Methanol. Löslich in Salzsäure. — $CuC_{20}H_{22}O_4N_2$. Kornblumenblau. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-α-phenyl-propionsäurenitril] $C_{20}H_{22}N_4 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Äthylendiamin, Acetophenon und Kaliumcyanid in verd. Methanol (Schlesinger, *B.* **45**, 1491; Ж. **46**, 1592). — Platten. F: 108—109° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol und Äther.

3. *Aminoderivat der 3-Methyl-phenylessigsäure* $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-3-methyl-phenylessigsäurenitril $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-methyl-phenylessigsäurenitril mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (BARGER, EWINS, *Soc.* **97**, 2256). — Krystalle (aus Benzol). F: 87°. Kp_{20}: 175—185°. — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. F: 247—248°. — Oxalat $2C_9H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. F: 164—165°.

($CH_2 \cdot CN$; $\cdot CH_3$; NH_2)

4. *Aminoderivate der 2.4-Dimethyl-benzoesäure* $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$.

3-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 442). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester. Die Lösungen in Wasser und verd. Alkohol fluorescieren grün. — Gibt bei der Destillation mit Calciumoxyd 2-Amino-m-xylol. Wird bei der Einw. von Methyljodid oder Äthyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung nur in geringem Umfang alkyliert.

(CO_2H; $\cdot CH_3$; $\cdot NH_2$; CH_3)

3-Acetamino-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 442). — Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (Zers.). Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in verd. Alkohol.

3-Nitro-5-amino-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4-dimethyl-benzoesäure durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 440). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 251° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Diazotieren und nachfolgenden Kochen mit Alkohol 3-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure. — $C_9H_{10}O_4N_2 + HCl$. Prismen. F: 250° (Zers.).

(CO_2H; $\cdot CH_3$; $H_2N \cdot$; $\cdot NO_2$; CH_3)

3-Nitro-5-acetamino-2.4-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_2(NO_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf 3-Nitro-5-amino-2.4-dimethyl-benzoesäure (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 441). — Nadeln. F: 247°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Wasser.

6-Amino-2.4-dimethyl-benzoesäure, 4.6-Dimethyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2.4-dimethyl-benzoesäure mit Natriumdisulfid in siedender wäßriger Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 239092; *C.* **1911** II, 1292; *Frdl.* **10**, 488). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 126° (Zers.).

(CO_2H; $H_2N \cdot$; $\cdot CH_3$; CH_3)

5. *Aminoderivate der 3.4-Dimethyl-benzoesäure* $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$.

6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_3N$ (Formel I). *B.* Neben 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure bei der Oxydation von Acetpseudocumidid mit Permanganat in neutraler oder alkalischer Lösung (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 575). — Krystalle.

I. (CO_2H; $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot$; $\cdot CH_3$; CH_3) II. ($CH_3 \cdot$; $CH_3 \cdot$; $N{=}C \cdot CH_3$; CO—O)

F: 248—250° (korr.; Zers.). Löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk 4-Amino-1.2-dimethyl-benzol. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid 6-Oxo-2.4′.5′-trimethyl-[benzo-1′.2′:4.5-oxazin-(1.3)] (Formel II) (Syst. No. 4279).

Methylester $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Acetamino-3.4-dimethyl-benzoesäure und Dimethylsulfat in sodaalkalischer Lösung (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 575). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 120° (korr.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Amid $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxo-2.4′.5′-trimethyl-[benzo-1′.2′:4.5-oxazin-(1.3)] (Formel II; s. o.) durch Kochen mit konz. Ammoniak und etwas Kalilauge (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 576). — Cremefarbene Nadeln (aus

Alkohol). Schwärzt sich bei 340° ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin und Wasser.

Methylamid $C_{12}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Oxo-2.4'.5'-trimethyl-[benzo-1'.2':4.5-oxazin-(1.3)] (Formel II; S. 610) durch Kochen mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung und etwas verd. Kalilauge (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 576). — Nadeln (aus Alkohol). F: 320—322° (korr.; Zers.). Löslich in Isoamylalkohol und Benzaldehyd, unlöslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Aceton und Benzol.

Anilid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxo-2.4'.5'-trimethyl-[benzo-1'.2':4.5-oxazin-(1.3)] (Formel II; S. 610) durch Kochen mit Anilin und verd. Kalilauge (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 577). — Cremefarbene mikrokrystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 307° (korr.; Zers.). Löslich in Isoamylalkohol und Pyridin, unlöslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Benzol.

Hydrazid $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxo-2.4'.5'-trimethyl-[benzo-1'.2':4.5-oxazin-(1.3)] (Formel II; S. 610) durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat und etwas Kalilauge (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 577). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 297° (korr.; Zers.). Löslich in Äther und Pyridin, sehr wenig löslich in Ligroin und 50%igem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Aceton und Benzol. — Gibt beim Kochen mit verd. Kalilauge 3-Amino-2.6.7-trimethyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568).

6. ***Aminoderivate der 3.5-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$.

2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 3.5-Dimethyl-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 510*). *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Ferrosulfat und konz. Ammoniak (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 119). — F: 190°. — Liefert beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge 2-Äthylamino-3.5-dimethyl-benzoesäure und 2-Diäthylamino-3.5-dimethyl-benzoesäure im Verhältnis 1 : 3.

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), $\cdot NH_2$, $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$]

2-Äthylamino-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Wasser). F: 190° (Zers.) (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 121, 122). Unlöslich in Petroläther.

2-Diäthylamino-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_{13}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H$. *B.* s. o. — Prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 98° (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 121). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroläther. Die Lösung in Petroläther fluoresciert blau.

4-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 510*). *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Ferrosulfat und konz. Ammoniak (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 119). — F: 242°. — Gibt beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge den Äthylester (s. u.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H (oben), $CH_3 \cdot$, $\cdot CH_3$, NH_2 (unten)]

Äthylester $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **44**, 120). — Tafeln (aus Petroläther). F: 67°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in heißem Wasser.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***Aminoderivate der γ-Phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (*S. 511*). Das salzsaure Salz gibt mit Salpetersäure in Gegenwart von konz. Schwefelsäure die Verbindung $O_2N \cdot C_6H_3 \left\langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ NH \cdot CO \end{matrix} \right\rangle CH_2$ (Syst. No. 3183) und geringe Mengen γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* **49**, 806).

γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (*S. 511*). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in absol. Alkohol 2-[δ-Oxy-butyl]-anilin (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3380). Gibt bei der Nitrierung in schwefelsaurer Lösung γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäureäthylester (v. B., RAWICZ, *B.* **49**, 807).

γ-[2-Benzamino-phenyl]-buttersäurenitril $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ (*S. 511*). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol δ-[2-Amino-phenyl]-butylamin (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* **45**, 3388).

γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{12}O_4N_2$ (Formel I). *B.* In geringer Menge beim Nitrieren von salzsaurer γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäure in konz. Schwefelsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 806). Beim Verseifen des Äthylesters (s. u.) mit Salzsäure (v. B., R., *B.* 49, 807). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser. — Geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3183) über. — $C_{10}H_{12}O_4N_2$ + HCl. Blättchen. F: 168°. Wird durch Wasser momentan zersetzt.

I. $C_6H_3(NH_2)(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

II. $O_2N\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\NH\cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$

γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäureäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Nitrieren von γ-[2-Amino-phenyl]-buttersäureäthylester in schwefelsaurer Lösung (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 807). — Orangerote Nadeln. F: 64°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure γ-[2.4-Diamino-phenyl]-buttersäure. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad β-[6-Nitro-indazyl-(3)]-propionsäure und andere Produkte. — $C_{12}H_{16}O_4N_2$ + HCl. Nadeln. F: 112°. Wird durch Spuren von Wasser zersetzt.

γ-[4-Nitro-2-acetamino-phenyl]-buttersäureäthylester $C_{14}H_{18}O_5N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 62° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 807).

γ-[4-Nitro-2-phenylthioureido-phenyl]-buttersäureäthylester $C_{19}H_{21}O_4N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. F: 118° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 807).

α-Amino-γ-phenyl-buttersäure, β-Benzyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) ***Rechtsdrehende α-Amino-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen des Acetylderivats (s. u.) mit Phosphorsäure (KNOOP, *H.* 67, 496; KN., KERTESS, *H.* 71, 255). — $[\alpha]_D$: +33,0° (in 20%iger Salzsäure; c = 2,5).

Rechtsdrehende α-Acetamino-γ-phenyl-buttersäure $C_{12}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von inakt. α-Amino-γ-phenyl-buttersäure, inakt. α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure oder Benzylbrenztraubensäure (KNOOP, *H.* 67, 496, 497, 500; KN., KERTESS, *H.* 71, 255, 260, 261 Anm. 1). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser, schwer löslich in Chloroform, sehr schwer in heißem Benzol. Löst sich leicht in Alkalien. $[\alpha]_D$: +19,5° (in 1n-Natronlauge; c = 4,6).

b) ***Linksdrehende α-Amino-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von inakt. α-Amino-γ-phenyl-buttersäure (KNOOP, *H.* 67, 496; KN., KERTESS, *H.* 71, 253). — Zersetzt sich bei ca. 305°. $[\alpha]_D$: —29,6° (in 20%iger Salzsäure; c = 4,5).

c) ***Inakt. α-Amino-γ-phenyl-buttersäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 511)*. *B.* Durch Reduktion von α-Oximino-γ-phenyl-buttersäure mit Natriumamalgam in alkoholischer essigsaurer Lösung oder mit Zinkstaub in Essigsäure (KNOOP, KERTESS, *H.* 71, 253). — Nach der Verfütterung treten im Harn von Hunden Hippursäure, linksdrehende α-Amino-γ-phenyl-buttersäure, das Acetylderivat der rechtsdrehenden α-Amino-γ-phenyl-buttersäure und rechtsdrehende α-Oxy-γ-phenyl-buttersäure auf (KN., *H.* 67, 495; KN., K., *H.* 71, 253).

γ-[2.4-Diamino-phenyl]-buttersäure $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von γ-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-buttersäureäthylester mit Zinnchlorür und Salzsäure (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 808). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol + Petroläther). F: 159°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser mit saurer Reaktion. — $C_{10}H_{14}O_2N_2$ + 2HCl. F: 208°.

$C_6H_3(NH_2)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

γ-[2.4-Bis-benzamino-phenyl]-buttersäure $C_{24}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. F: 154° (v. BRAUN, RAWICZ, *B.* 49, 809).

2. *Aminoderivat der β-Phenyl-buttersäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-phenyl-buttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von β-Methyl-trans-zimtsäure mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 76). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 225° (Zers.). — Liefert mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad 4-Methyl-4-phenyl-dihydrouracil (Syst. No. 3591).

3. *Aminoderivate der β-Phenyl-isobuttersäure* $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-trans-zimtsäuremethylester mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 72) oder von α-Methyl-trans-zimtsäureäthylester mit Hydroxylamin in Methanol (P., *A.* **389**, 76). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 243° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Löst sich leicht in Sodalösung, Alkalien und Säuren. — Läßt sich durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumverbindung in β-Oxy-β-phenyl-isobuttersäure überführen. Gibt beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung β-Ureido-β-phenyl-isobuttersäure. Liefert beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140° 6-Oxo-2-thion-5-methyl-4-phenyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3591). — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 227° (Zers.).

β-Benzamino-β-phenyl-isobuttersäure $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (POSNER, *A.* **389**, 73). — Krystalle (aus Methanol). F: 205°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

β-Ureido-β-phenyl-isobuttersäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von β-Amino-β-phenyl-isobuttersäure mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (POSNER, *A.* **389**, 74). — Krystalle (aus Wasser). F: 153° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf 160° 5-Methyl-4-phenyl-dihydrouracil (Syst. No. 3591).

4. *Aminoderivate der β-m-Tolyl-propionsäure* $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-β-m-tolyl-propionsäure, β-m-Tolyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-β-m-tolyl-propionsäure durch Erhitzen mit 12%iger Salzsäure im Rohr auf 140° oder besser durch Kochen mit überschüssiger 20%iger Salzsäure (BÖHM, *H.* **89**, 107). — Nadeln von unangenehmem, bitterem Geschmack (aus Wasser). F: 245° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Verhalten im Organismus: B.; FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **89**, 119; **91**, 197.

α-Benzamino-β-m-tolyl-propionsäure $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzamino-3-methyl-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 334) mit Natriumamalgam in Wasser (BÖHM, *H.* **89**, 106). — Blättchen (erst aus Eisessig, dann aus verd. Alkohol). F: 195°.

5. *Aminoderivate der β-p-Tolyl-propionsäure* $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure oder 3-Amino-4-methyl-zimtsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor (SALWAY, *Soc.* **103**, 1994). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142—143°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

[Strukturformel: Benzolring mit $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, $\cdot NH_2$, CH_3]

β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäureäthylester $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (SALWAY, *Soc.* **103**, 1994). — Angenehm nußähnlich riechende Flüssigkeit. Kp_{30}: 208°. — $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 115—117°.

β-[3-Acetamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure mit Acetanhydrid (SALWAY, *Soc.* **103**, 1994). Aus β-[3-Diacetylamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure durch Einw. von heißer verdünnter Salzsäure (S.). — Nadeln. F: 200°.

β-[3-Diacetylamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{14}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure mit Acetanhydrid (SALWAY, *Soc.* 103, 1994). — Blättchen (aus Wasser). Sintert bei 122°. F: ca. 160°. — Gibt bei der Einw. von heißer verdünnter Salzsäure β-[3-Acetamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure.

α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure, β-p-Tolyl-alanin $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

a) ***Inakt. α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-4-methyl-zimtsäure (Ergw. Bd. X, S. 335) durch Reduktion mit Natriumamalgam bei 40—50° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* 9, 155). — Prismen. F: 277—279° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Verhalten im Organismus: WAKEMAN, DAKIN, *J. biol. Chem.* 9, 148; D., *J. biol. Chem.* 9, 151; FROMHERZ, HERMANNS, *H.* 89, 114; 91, 196.

α-Ureido-β-p-tolyl-propionsäure $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (DAKIN, *J. biol. Chem.* 9, 159). Findet sich im Harn von Katzen nach Verfütterung von α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure (D.). — Prismen (aus Wasser). F: 195—196° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

b) ***Optisch aktive α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure*** $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$.

Rechtsdrehende α-Acetamino-β-p-tolyl-propionsäure $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Findet sich in geringer Menge im Harn von Alkaptonurikern nach Verabreichung großer Mengen von inaktiver α-Amino-β-p-tolyl-propionsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* 9, 157). — Nadeln (aus Chloroform). F: 170—171°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +34,6° (in Wasser; c = 1,1).

5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der δ-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$.

δ-[2-Benzamino-phenyl]-n-valeriansäure $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ *(S. 515)*. *B.* Beim Erwärmen von δ-[2-Benzamino-phenyl]-n-valeriansäurenitril mit alkoh. Alkali (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* 45, 3387).

δ-[2-Benzamino-phenyl]-n-valeriansäurenitril $C_{18}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$. *B.* Aus 2-Benzamino-1-[δ-chlor-butyl]-benzol durch Kochen mit Natriumjodid in alkoh. Lösung und Umsetzen des Reaktionsproduktes mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, BARTSCH, *B.* 45, 3386). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 114°.

α-Amino-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von α-Brom-δ-phenyl-n-valeriansäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 389). — Blättchen (aus Wasser). F: 203—206°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Gibt bei der Einw. von Natriumhypochlorit in siedender wäßriger Lösung γ-Phenyl-butyraldehyd. — $Cu(C_{11}H_{14}O_2N)_2$. Hellblauer, flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

α-[β-Naphthalinsulfamino]-δ-phenyl-n-valeriansäure $C_{21}H_{21}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 83° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 389).

2. ***Aminoderivate der α-Benzyl-buttersäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

α-[α-Amino-benzyl]-buttersäure, β-Amino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure, β-Amino-α-äthyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus α-Äthyl-trans-zimtsäure durch 10-stdg. Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* 389, 79). Aus α-Äthyl-trans-zimtsäuremethylester durch 190-stdg. Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (P., *A.* 389, 84). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227° (Zers.). Unlöslich in Äther und kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol. Löst sich leicht in verd. Säuren und Alkalien.

α-[α-Anilino-benzyl]-buttersäure, β-Anilino-α-äthyl-β-phenyl-propionsäure, β-Anilino-α-äthyl-hydrozimtsäure $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$.

B. Beim Kochen der Verbindung $\begin{matrix} C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(C_2H_5)\text{—}CO \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 3366) mit alkoh. Kalilauge (STAUDINGER, *B.* 50, 1040). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154—155°.

3. ***Aminoderivat der β-Phenyl-n-valeriansäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Amino-β-phenyl-n-valeriansäure, β-Amino-β-äthyl-hydrozimtsäure $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(NH_2)(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Äthyl-trans-zimtsäure oder deren Äthylester durch 240-stündiges Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* 389, 86). Entsteht aus dem Methylester der β-Äthyl-trans-zimtsäure schon bei 10-stündigem Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (P.). — Pulver (aus Alkohol + Äther); Nadeln mit $1^1/_4$ oder $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser). Sintert bei 95°. Schmilzt wasserfrei bei 217° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser. — Liefert mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad 4-Äthyl-4-phenyl-dihydrouracil. — $2Cu(C_{11}H_{14}O_2N)_2 + C_{11}H_{15}O_2N + H_2O$. Hellblauer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4. ***Aminoderivate der α.α-Dimethyl-hydrozimtsäure*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$.

β-Methylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{12}H_{17}O_2N = CH_3\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}N\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2C\text{—}CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3183) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 38). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei 260° unter Zersetzung in Isobuttersäure und Benzal-methylamin. Leicht löslich in Wasser und Methanol, sehr wenig in Benzol, Petroläther und Essigester.

β-Benzylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_2C\text{—}CO \end{matrix}$ beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 31). Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten bei mehrstündigem Kochen von β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure mit konz. Salzsäure (ST., KL., KO., *A.* 374, 27). — Nädelchen mit 1 H_2O (aus Wasser); F: 138—142°. Krystalle (aus Chloroform oder Benzol); F: 145—148°. Löslich in Säuren, Alkalien und in warmer Sodalösung. — Zerfällt bei 180° in Benzal-benzylamin und Isobuttersäure. Liefert bei der Einw. von Isobutyrylchlorid oder Acetylchlorid das Lactam zurück. — $AgC_{18}H_{20}O_2N$ (bei 110°). — $C_{18}H_{21}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 142°. Leicht löslich in Wasser. — Acetat $C_{18}H_{21}O_2N + C_2H_4O_2$. Krystallpulver (aus Wasser). F: 190—191° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in Benzal-benzylamin, Isobuttersäure und Essigsäure.

Äthylester $C_{20}H_{25}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Silbersalzes der β-Benzylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure mit Äthyljodid in Äther (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 33). — Krystalle (aus Petroläther). F: 62—64°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Läßt sich durch 90-stündiges Kochen mit Isobuttersäureanhydrid in den Äthylester der β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure überführen.

β-[Methyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{16}H_{23}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der als Hauptprodukt bei der Reaktion von Benzal-methylamin und Dimethylketen in Äther entstandenen (nicht

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}C(CH_3)_2\text{—}CO \\ CH_3\cdot N\text{——}CO\text{——}C(CH_3)_2 \end{matrix}$, II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot N\text{—}CO \end{matrix}$

isolierten) Verbindung der Formel I mit Sodalösung (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 37). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 142° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 150° das Lactam der β-Methylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure (Formel II) (Syst. No. 3183).

Methylester $C_{17}H_{25}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem aus Benzal-methylamin und Dimethylketen erhaltenen Reaktionsprodukt (s. o. bei der Säure) durch Kochen mit Methanol (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 37). — Nadeln (aus Methanol). F: 78°.

β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure $C_{22}H_{27}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus der als Hauptprodukt bei

der Reaktion von Benzal-benzylamin und Dimethylketen in Äther entstandenen (nicht isolierten) Verbindung der Formel I durch Kochen mit verd. Sodalösung (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 25). — Krystalle (aus Eisessig oder Methanol). F: 169,5° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leicht löslich in den übrigen

I. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N$—CO—$C(CH_3)_2$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot C(CH_3)_2\cdot CO$ II. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N$—CO / $C_6H_5\cdot HC$—$C(CH_3)_2$

organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf 180° in das Lactam der β-Benzyl-amino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure (Formel II) (Syst. No. 3183) über. Liefert bei längerem Erwärmen mit einer verd. Kaliumpermanganat-Lösung eine Verbindung $C_{22}H_{25}O_3N$ (s. u.), Benzoesäure und Isobuttersäure. Wird durch Natriumamalgam in Sodalösung nicht reduziert. Liefert bei mehrstündigem Kochen mit konz. Salzsäure Benzylamin, Isobuttersäure, das Hydrochlorid der β-Benzyl-amino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure, Benzaldehyd und Isobuttersäurebenzylamid. Wird beim Kochen mit 30%igem Alkali nicht zersetzt. — $AgC_{22}H_{26}O_3N$. Krystallpulver.

Verbindung $C_{22}H_{25}O_3N$. *B.* Bei längerem Erwärmen von β-[Benzyl-isobutyryl-amino]-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure mit einer verd. Lösung von Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 28). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 195°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

Methylester $C_{23}H_{29}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der Säure (s. o.) und Methanol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 28). Durch Kochen der als Hauptprodukt bei der Reaktion von Benzal-benzylamin mit Dimethylketen erhaltenen Verbindung der Formel I (s. o.) mit Methanol (ST., KL., KO., *A.* 374, 29). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 109°. Unlöslich in Petroläther, sonst leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Ist unzersetzt destillierbar. Zeigt keine basischen Eigenschaften.

Äthylester $C_{24}H_{31}O_3N = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (s. o.). Entsteht auch durch 90-stündiges Kochen des Äthylesters der β-Benzylamino-α.α-dimethyl-hydrozimtsäure mit Isobuttersäureanhydrid (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 35). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 111—112° (ST., KL., KO., *A.* 374, 29).

Bromid $C_{22}H_{26}O_2NBr = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot COBr$. Vgl. hierüber STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 29.

Anilid $C_{28}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CO\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Anilin auf die aus Benzal-benzylamin und Dimethylketen entstandene Verbindung der Formel I (s. o.) (STAUDINGER, KLEVER, KOBER, *A.* 374, 30). — Krystallpulver (aus Methanol). F: 138°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Anilin und Säure gespalten.

6. Aminoderivate der ε-Phenyl-n-capronsäure $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot[CH_2]_5\cdot CO_2H$.

α-Amino-ε-phenyl-n-capronsäure $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von α-Brom-ε-phenyl-n-capronsäure mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 391; KNOOP, *H.* 89, 156). — Blättchen mit fadem Geschmack (aus Wasser). F: 237—242° (Braunfärbung); 1 g löst sich in 7 l kaltem und in 600 cm³ siedendem Wasser; löslich in Alkohol (v. B., KR.). — Wird im Organismus des Hundes in Hippursäure übergeführt (KN.). — $Cu(C_{12}H_{16}O_2N)_2$. Hellblauer flockiger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser (v. B., KR.).

α-[β-Naphthalinsulfamino]-ε-phenyl-n-capronsäure $C_{22}H_{23}O_4NS = C_6H_5\cdot[CH_2]_4\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2H$. Blättchen (aus Alkohol). F: 112—113° (v. BRAUN, KRUBER, *B.* 45, 391).

7. Aminoderivat der α.α-Diäthyl-hydrozimtsäure $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$.

β-Anilino-α.α-diäthyl-hydrozimtsäure $C_{19}H_{23}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Lactam der β-Anilino-α.α-diäthyl-hydrozimtsäure $C_6H_5\cdot N$—CO / $C_6H_5\cdot HC$—$C(C_2H_5)_2$ (Syst. No. 3183) bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, MAIER, *A.* 401, 298). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116°.

c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Aminoderivate der β-Phenyl-acrylsäuren (Zimtsäuren) $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

2-Amino-zimtsäuren.

a) ***trans-2-Amino-zimtsäure, 2-Amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 517)*. *B.* Durch Reduktion von trans-2-Nitro-zimtsäure mit Zinkstaub und Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei 60°, neben o.o'-Azoxy-zimtsäure (HELLER, *B.* **43**, 1918). Über eine aus trans-2-Chlor-zimtsäure beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und Kupferpulver auf 125—130° entstandene 2-Amino-zimtsäure, deren Eigenschaften mit denen der durch Reduktion von trans-2-Nitro-zimtsäure erhaltenen 2-Amino-zimtsäure nicht völlig übereinstimmen, vgl. H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 1176. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Natriumhypophosphit gewöhnliche Zimtsäure (STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3104). Gibt beim Kochen mit Hydroxylamin in Methanol Carbostyril (POSNER, *A.* **389**, 44). 2-Amino-zimtsäure liefert mit Benzoylchlorid in verd. Sodalösung 2-Benzamino-zimtsäure und ein in Sodalösung unlösliches, vielleicht Benzoesäure-[2-benzamino-zimtsäure]-anhydrid enthaltendes Produkt, das bei ca. 220° schmilzt und beim Umkrystallisieren oder bei der Einw. von verd. Natronlauge in 2-Benzamino-zimtsäure übergeht (HELLER, *B.* **46**, 3981).

2-Amino-zimtsäure-methylester $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 65° (F. MAYER, *B.* **44**, 2303).

2-Amino-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 518)*. Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin in Alkohol Carbostyril (POSNER, *A.* **389**, 45).

2-Acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus trans-2-Amino-zimtsäure und Acetanhydrid (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 427) in salzsaurer Lösung (HELLER, *B.* **43**, 1918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251° (P.), 248—249° (Zers.) (H.). Löslich in Essigester, Aceton und heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig (H.). Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach (H.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Carbostyril (H.). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure verseift (H.). Durch Einw. von siedendem Acetanhydrid entsteht [2-Diacetylamino-zimtsäure]-anhydrid (H.).

2-Acetamino-zimtsäure-methylester $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2-Acetamino-zimtsäure oder 2-Diacetylamino-zimtsäure mit Dimethylsulfat in Sodalösung (HELLER, *B.* **43**, 1919, 1921). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). F: 137°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2-Diacetylamino-zimtsäure $C_{13}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus [2-Diacetylamino-zimtsäure]-anhydrid durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure (HELLER, *B.* **43**, 1920). — Prismen (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Durch verd. Natronlauge wird schon in der Kälte, durch Sodalösung erst bei höherer Temperatur eine Acetylgruppe fast quantitativ abgespalten. Durch Behandeln mit Sodalösung und Dimethylsulfat erhält man den Methylester der 2-Acetamino-zimtsäure.

[2-Diacetylamino-zimtsäure]-anhydrid $C_{26}H_{24}O_7N_2 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO]_2O$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetamino-zimtsäure mit Acetanhydrid (HELLER, *B.* **43**, 1920). — Blättchen (aus Alkohol oder Chloroform + Ligroin). F: 156—158°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin und Wasser. — Gibt bei der Einw. von Säuren 2-Acetamino-zimtsäure. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäure 2-Diacetylamino-zimtsäure.

2-Benzamino-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 519)*. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf trans-2-Amino-zimtsäure in sodaalkalischer Lösung unter Eiskühlung (HELLER, *B.* **46**, 3981). — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid [2-Benzamino-zimtsäure]-anhydrid (H.). — Wird nach Verfütterung oder subcutaner Injektion im Organismus des Hundes oder Kaninchens nicht verändert (ANDO, *J. biol. Chem.* **38**, 7).

[2-Benzamino-zimtsäure]-anhydrid $C_{32}H_{24}O_5N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-zimtsäure mit Essigsäureanhydrid (HELLER, *B.* **46**, 3982). — Nadeln (aus Essigester). F: 194—195°. Schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Natronlauge allmählich 2-Benzamino-zimtsäure. Liefert beim Kochen mit Eisessig und Salzsäure Carbostyril.

b) ***cis-2-Amino-zimtsäure, Allo-2-amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht aus cis-2-Nitro-zimtsäure in verd. Ammoniak durch Reduktion mit Ferrosulfat und Barytwasser (STOERMER, HEYMANN, *B.* **45**, 3102). — Wurde in freiem Zustand nicht isoliert. — Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des Bariumsalzes (ST., H.) oder beim Behandeln der Lösung mit Ammoniak (WOLLRING, *B.* **47**, 115) entsteht Carbostyril. Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalz-Lösung gibt beim Kochen Cumarin, beim Behandeln mit Natriumhypophosphit und verd. Schwefelsäure cis-Zimtsäure (ST., H.).

3-Amino-zimtsäuren.

a) ***trans-3-Amino-zimtsäure, 3-Amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 520)*. Gibt bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Hydroxylamin-Lösung 3.β-Diamino-hydrozimtsäure (POSNER, *A.* **389**, 47). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Sodalösung bei anfänglicher Eiskühlung Benzoesäure-[3-benzamino-zimtsäure]-anhydrid und 3-Benzamino-zimtsäure (HELLER, *B.* **46**, 3977). — Acetat $C_9H_9O_2N + C_2H_4O_2$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 267° (Zers.) (P., *J. pr.* [2] **82**, 426). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol.

3-Amino-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 521)*. Liefert bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Hydroxylamin-Lösung bei 0° β-Hydroxylamino-β-[3-amino-phenyl]-propionhydroxamsäure (POSNER, *A.* **389**, 47); bei längerem Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung erhält man 3.β-Diamino-hydrozimtsäure (P.).

3-Benzamino-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 3-Amino-zimtsäure in Sodalösung bei anfänglicher Eiskühlung (HELLER, *B.* **46**, 3978). — Nadeln (aus Essigester). F: 229°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in Benzol.

Benzoesäure-[3-benzamino-zimtsäure]-anhydrid $C_{23}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 3-Amino-zimtsäure in Sodalösung bei anfänglicher Eiskühlung (HELLER, *B.* **46**, 3977). — Krystalle (aus Aceton). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge 3-Benzamino-zimtsäure. Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht 3-Benzamino-zimtsäure-phenylhydrazid.

b) ***cis-3-Amino-zimtsäure, Allo-3-amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Allo-3-nitro-zimtsäure (Ergw. Bd. IX, S. 247) in Ammoniak mit Ferrosulfat und Barytwasser (WOLLRING, *B.* **47**, 113). — Gelbe Krystalle. F: 193°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert mit Methanol oder Alkohol in Gegenwart von Salzsäure ölige Ester. Gibt beim Diazotieren mit Natriumnitrit in sehr verd. Salzsäure und Erwärmen der Lösung auf 60—70° Allo-3-oxy-zimtsäure. — Hydrochlorid. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Amino-zimtsäuren.

a) ***trans-4-Amino-zimtsäure, 4-Amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 521)*. Liefert mit Benzoylchlorid in Sodalösung oder in ätzalkalischer Lösung 4-Benzamino-zimtsäure, in Pyridin eine sehr wenig lösliche Verbindung $(C_{16}H_{11}O_2N)_x$ (?), die unterhalb 285° nicht schmilzt (HELLER, *B.* **46**, 3980, 3981).

4-Amino-zimtsäure-äthylester $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 522)*. *B.* Man trägt 4-Nitro-zimtsäure-äthylester unter gelindem Erwärmen in eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von Zinnchlorür in Eisessig ein (POSNER, *J. pr.* [2] **82**, 427).

4-Dimethylamino-zimtsäure $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ *(S. 522)*. *B.* Zur Bildung aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd vgl. H. MEYER, BEER, *M.* **34**, 651.

4-[4-Nitro-benzalamino]-zimtsäure-akt.-amylester $C_{21}H_{22}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 644.

4-[4-Methyl-benzalamino]-zimtsäure-akt.-amylester $C_{22}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643.

4-[4-Methyl-benzalamino]-zimtsäure-phenylester $C_{23}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

4-Cinnamalamino-zimtsäure-akt.-amylester $C_{23}H_{25}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-Cinnamalamino-zimtsäure-phenylester $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-zimtsäure-äthylester $C_{24}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 522)*. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-zimtsäure-akt.-amylester $C_{27}H_{27}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-zimtsäure-phenylester $C_{28}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

N.N'-Terephthalal-bis-[4-amino-zimtsäure-akt.-amylester] $C_{36}H_{40}O_4N_2 = C_6H_4[CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 644, 648.

4-Anisalamino-zimtsäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 522)*. Über das optische Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen vgl. VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648; MAUGUIN, *C. r.* **154**, 1359; GAUBERT, *C. r.* **157**, 1446; **163**, 392; **167**, 1074; BJÖRNSTÅHL, *Ann. Phys.* [4] **56**, 194.

4-Anisalamino-zimtsäure-akt.-amylester $C_{22}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-zimtsäure-akt.-amylester $C_{23}H_{27}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-zimtsäure-phenylester $C_{24}H_{21}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-Benzamino-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-zimtsäure bei der Benzoylierung in Sodalösung oder ätzalkalischer Lösung (HELLER, *B.* **46**, 3980). — Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Aceton). F: 274° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, sonst schwer löslich. — Wird von Salzsäure im Rohr erst bei 160° gespalten. Gibt beim Kochen mit viel Essigsäureanhydrid Essigsäure-[4-benzamino-zimtsäure]-anhydrid.

Essigsäure-[4-benzamino-zimtsäure]-anhydrid $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzamino-zimtsäure mit viel Essigsäureanhydrid (HELLER, *B.* **46**, 3980). — Krystalle (aus Benzol). F: 149°. — Gibt bei kurzem Kochen mit Eisessig 4-Benzamino-zimtsäure. Wird durch Kochen mit verd. Natronlauge oder Sodalösung langsam in das Natriumsalz der 4-Benzamino-zimtsäure übergeführt.

4-[4-Cyan-benzalamino]-zimtsäure-akt.-amylester $C_{22}H_{22}O_2N_2 = NC \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. F: 92°; beim Schmelzen entsteht neben einer zweiten krystallinisch-festen Phase eine krystallinisch-flüssige Phase; diese wandelt sich bei ca. 98° in eine zweite krystallinisch-flüssige Phase um, die bei ca. 105° in eine isotrope Flüssigkeit übergeht (STUMPF, *Physikal. Ztschr.* **11**, 780; *C.* **1910** II, 1180; *Ann. Phys.* [4] **37**, 352). Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: ST.; VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 644; **83**, 723; GAUBERT, *C. r.* **163**, 393; **167**, 1074.

trans-α-Chlor-4-amino-zimtsäure, α-Chlor-4-amino-zimtsäure $C_9H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von trans-α-Chlor-4-nitro-zimtsäure mit Ferrosulfat in Ammoniak (PFEIFFER, *B.* **47**, 1762). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei ca. 219° braun, ohne zu schmelzen. Die Lösung in heißem Eisessig ist hellgelb, die Lösung in heißem Alkohol fast farblos. Löslich in wäßr. Ammoniak und in Säuren. — Das Hydrochlorid läßt sich mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung diazotieren und durch Erwärmen der Lösung zuerst auf 30—40°, dann auf 55° in α-Chlor-4-oxy-zimtsäure überführen. — $C_9H_8O_2NCl + HCl$. Gelbliche Nadeln. Wird beim Erhitzen braun, ohne zu schmelzen. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

trans-α-Chlor-4-acetamino-zimtsäure, α-Chlor-4-acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{10}O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von trans-α-Chlor-4-amino-zimtsäure mit Acetanhydrid (PFEIFFER, *B.* **47**, 1763). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 230°. Kaum löslich in Wasser. Unlöslich in verd. Salzsäure, leicht löslich in Sodalösung.

b) ***cis-4-Amino-zimtsäure, Allo-4-amino-zimtsäure*** $C_9H_9O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Allo-4-nitro-zimtsäure in Ammoniak mit Ferrosulfat und Barytwasser (WOLLRING, *B.* 47, 114). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 103—104°. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

cis-α-Chlor-4-amino-zimtsäure, Allo-α-chlor-4-amino-zimtsäure $C_9H_8O_2NCl = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Allo-α-chlor-4-nitro-zimtsäure mit Ferrosulfat in Ammoniak (PFEIFFER, *B.* 47, 1767). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Bräunlichgelbes Pulver (aus Essigester). Ziemlich leicht löslich in Essigester und Aceton.

cis-α-Chlor-4-acetamino-zimtsäure, Allo-α-chlor-4-acetamino-zimtsäure $C_{11}H_{10}O_3NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CCl\cdot CO_2H$. *B.* Aus Allo-α-chlor-4-amino-zimtsäure und Acetanhydrid auf dem Wasserbad (PFEIFFER, *B.* 47, 1767). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 197—198°. Löslich in Wasser.

β-Amino-zimtsäure.

β-Amino-β-phenyl-acrylsäure, β-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot C(NH_2):CH\cdot CO_2H$.

Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Imid der Benzoylessigsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet; Beispiele vgl. *Hptw., S. 524.*

α-Amino-zimtsäure.

α-Amino-β-phenyl-acrylsäure, α-Amino-zimtsäure $C_9H_9O_2N = C_6H_5\cdot CH:C(NH_2)\cdot CO_2H$.

Derivate, die sich von der desmotropen Form $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CO_2H$ (Imid der Phenylbrenztraubensäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet; Beispiele vgl. *Hptw., S. 524.*

α-[Benzoyl-thioureido]-zimtsäure, N-Benzoyl-C-benzal-thiohydantoinsäure $C_{17}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CH:C(CO_2H)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 1-Benzoyl-5-benzal-2-thio-hydantoin mit warmer verdünnter Natronlauge (JOHNSON, O'BRIEN, *J. biol. Chem.* 12, 210). — Bei der Einw. von verd. Salzsäure auf das Natriumsalz entsteht 5-Benzal-2-thio-hydantoin. — $NaC_{17}H_{13}O_3N_2S$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 88—89°.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***Aminoderivat der γ-Phenyl-vinylessigsäure*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-p-Toluidino-γ-phenyl-vinylessigsäurenitril, α-p-Toluidino-β-benzal-propionsäurenitril $C_{17}H_{16}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(CN)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von α-Oxy-β-benzal-propionsäurenitril mit p-Toluidin in Alkohol (TINKLER, *Soc.* 103, 895). Beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von Cinnamal-p-toluidin in Äther und etwas Benzol (T.). — Blättchen (aus Petroläther). F: 119°. Absorptionsspektrum einer Lösung in Äther: T., *Soc.* 103, 891.

2. ***Aminoderivate der α-Benzal-propionsäure (α-Methyl-zimtsäure)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$.

4-Amino-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{15}H_{21}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 4-Amino-α-methyl-zimtsäure und d-Amylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85, 693). — F: 62°.

4-Amino-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester $C_{15}H_{21}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 4-Amino-α-methyl-zimtsäure und dl-sek.-Butylcarbinol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85, 693). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60°. Löslich in verd. Salzsäure, unlöslich in Sodalösung.

4-[4-Nitro-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{22}H_{24}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester und 4-Nitro-benzaldehyd (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85, 696). — Goldgelbe Krystallflitter. F: 121—122°.

4-[4-Nitro-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester $C_{22}H_{24}O_4N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester und 4-Nitro-benzaldehyd (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* 85, 696). — Goldgelbe Blätter (aus wäßr. Aceton). F: 120°.

4-[4-Phenyl-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{28}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 643.

N.N'-Terephthalal-bis-[4-amino-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{38}H_{44}O_4N_2 = C_6H_4[CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-Anisalamino-α-methyl-zimtsäure $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 642.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-äthylester $C_{21}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ *(S. 526)*. Geht bei 95° (JAEGER, *Z. anorg. Ch.* **101**, 154), 94° (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **85**, 703) in eine krystallinisch-flüssige, bei 118° (J.), 124° (V.) in die isotrop-flüssige Phase über. Dichte der anisotropen Schmelze: D_4^{96}: 1,0673; D_4^{118}: 1,0491, der isotropen Schmelze: D_4^{120}: 1,0428; D_4^{140}: 1,0257; D_4^{160}: 1,0086 (J.). Oberflächenspannung der anisotropen Flüssigkeit zwischen 94,5° (28,5 dyn/cm) und 115,3° (27,8 dyn/cm) und der isotropen Flüssigkeit zwischen 123,7° (28,3 dyn/cm) und 179° (27,7 dyn/cm): J. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phase: DORN, *C.* **1910** II, 1180; VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648; MAUGUIN, *C. r.* **154**, 1359. Einfluß eines Magnetfeldes auf die krystallinisch-flüssige Phase: VIETH, *Phys. Z.* **12**, 546. Über kolloide Lösungen von Farbstoffen in krystallinisch-flüssigem 4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-äthylester vgl. Vo.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-propylester $C_{22}H_{25}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648.

4-Anisalamino-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{23}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Bildet zwei krystallinisch-feste und zwei krystallinisch-flüssige Phasen (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* **85**, 694). Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VIETH, *C.* **1910** II, 432; Vo., HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 644; **83**, 424; Vo., J.

4-Anisalamino-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester $C_{23}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester und Anisaldehyd (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* **85**, 693). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). Bildet zwei krystallinisch-feste Phasen und eine krystallinisch-flüssige Phase. Beim Erhitzen der Krystalle treten 2 Übergangs- bezw. Schmelzpunkte auf: 66° bis 67° und 69°.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{24}H_{29}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: VORLÄNDER, HUTH, *Ph. Ch.* **75**, 648; **83**, 425; V., JANECKE, *Ph. Ch.* **85**, 696.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester $C_{24}H_{29}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Amino-α-methyl-zimtsäure-dl-amylester und 4-Äthoxy-benzaldehyd (VORLÄNDER, JANECKE, *Ph. Ch.* **85**, 695). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton) Bildet zwei krystallinisch-flüssige Phasen; Übergangspunkte liegen bei 88° und 101°.

3. *Aminoderivat der β-p-Tolyl-acrylsäure* $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$.

β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-4-methyl-zimtsäure $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-zimtsäure (Ergw. Bd. IX, S. 257) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 100° (SALWAY, *Soc.* **103**, 1993). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Sehr wenig löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser und heißem Alkohol. — Liefert bei weiterer Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor β-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-propionsäure.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der δ-Phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure* $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-δ-phenyl-γ-butylen-α-carbonsäure, β-Amino-β-styryl-propionsäure, β-Amino-γ-benzal-buttersäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 529)*. *B.* Beim Kochen von β-Hydroxylamino-β-styryl-propionhydroxamsäureoximhydrat $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot OH)_2 \cdot OH$ (Syst. No. 1939) mit Methanol (POSNER, ROHDE,

B. 43, 2668). In geringer Menge bei mehrwöchiger Einw. einer alkoh. Hydroxylamin-Lösung auf Cinnamalessigsäuremethylester (Ergw. Bd. IX, S. 269) bei Zimmertemperatur (P., R.). Bei 240-stdg. Kochen von Cinnamalmalonsäure mit Hydroxylamin in Methanol (P., R., *B.* 43, 2675). — F: 232°.

β-Benzamino-β-styryl-propionsäure $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ *(S. 529)*. Bleibt bei 240-stdg. Kochen mit einer alkoh. Hydroxylamin-Lösung unverändert (Posner, Rohde, *B.* 43, 2669).

Methylester $C_{19}H_{19}O_3N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 529)*. Addiert kein Brom (Posner, Rohde, *B.* 43, 2669). Bleibt bei 240-stdg. Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung unverändert.

2. ***Aminoderivate der δ-Phenyl-β-butylen-α-carbonsäure*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Ureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure durch Behandeln mit Barytwasser (Johnson, Wrenshall, *Am. Soc.* 37, 2139). — Nadeln (aus Wasser). F: 247° bis 248° (geringe Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol; 1 Tl. löst sich in 100 Tln. siedendem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid in Essigsäureanhydrid 1-Acetyl-5-[γ-phenyl-propenyl]-2-thiohydantoin.

α-Ureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Cinnamal-hydantoin mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge bei 50—65° (Johnson, Wrenshall, *Am. Soc.* 37, 2138). — Platten (aus Wasser). F: 142—161° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser α-Amino-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure. Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure 5-[γ-Phenyl-propenyl]-hydantoin.

α-Thioureido-δ-phenyl-β-butylen-α-carbonsäure $C_{12}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(NH\cdot CS\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion von 5-Cinnamal-2-thio-hydantoin mit Natriumamalgam in verd. Natronlauge bei 65—75° (Johnson, Wrenshall, *Am. Soc.* 37, 2141). — Öl. — Gibt bei der Behandlung mit konz. Salzsäure 5-[γ-Phenyl-propenyl]-2-thio-hydantoin.

3. ***Aminoderivate der α-Phenyl-α-butylen-β-carbonsäure (α-Äthyl-zimtsäure)*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2H$.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-äthyl-zimtsäure-äthylester $C_{22}H_{25}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 530)*. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: Dorn, *C.* 1910 II, 1180; Vorländer, Huth, *Ph. Ch.* 75, 648. Einfluß eines Magnetfeldes auf die krystallinisch-flüssigen Phasen: Vieth, *Phys. Z.* 12, 546. Über kolloide Lösungen von Kolophonium in krystallinisch-flüssigem 4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-äthyl-zimtsäure-äthylester vgl. Vo., *Ph. Ch.* 85, 704.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]-α-äthyl-zimtsäure-akt.-amylester $C_{25}H_{31}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot C_2H_5$. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Phasen: Vorländer, Huth, *Ph. Ch.* 75, 648; 83, 425.

d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

3-Amino-phenylpropiolsäure $C_9H_7O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot C:C\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Brom-3-nitro-zimtsäure mit Ferrosulfat und Barytwasser auf dem Wasserbad (Reich, *C.* 1918 II, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°.

e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$.

1. ***Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(1) (α-Naphthoesäure)*** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2H$.

2-Amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_2N$, Formel I. *B.* Aus β-Naphthisatin (Formel II; Syst. No. 3224) durch Erwärmen mit überschüssiger Natronlauge und Behandeln des erhaltenen Krystallbreis mit Bleidioxyd auf dem Wasserbad (Friedlaender, Littner, *B.* 48, 332). — Nadeln

I. [Naphthalinring mit CO_2H und NH_2] II. [Naphthalinring mit CO—CO und NH]

(aus verd. Alkohol). F: 126° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzol. — Zersetzt sich beim Schmelzen sowie bei der Einw. von Salzsäure unter Abspaltung von Kohlensäure. Läßt sich in salzsaurer Lösung diazotieren. — $CuC_{11}H_8O_2N$. Graugrün, amorph.

2-Acetamino-naphthoesäure-(1) $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-naphthoesäure-(1) und Essigsäureanhydrid (FRIEDLAENDER, LITTNER, *B.* **48**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196°.

8-Amino-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_2N$, Formel I (*S. 534*). Liefert beim Diazotieren und Umsetzen der Diazoniumverbindung mit Kaliumxanthogenat das Lacton der 8-Mercapto-naphthoesäure-(1) (Formel II; Syst. No. 2466) (FRIEDLÄNDER, WOROSHZOW, *A.* **388**, 20; vgl. a. Höchster Farbw., D. R. P. 198050; *C.* **1908** I, 1815; *Frdl.* **9**, 591).

I. H_2N CO_2H II. S—CO

8-p-Toluolsulfamino-naphthoesäure-(1) $C_{18}H_{15}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Naphthostyril (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3186) in siedender Natronlauge und behandelt die Lösung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid (ULLMANN, CASSIRER, *B.* **43**, 441). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159° (unter Aufschäumen). Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid N-p-Toluolsulfonyl-naphthostyril. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

HN—CO

2. *Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(2) (β-Naphthoesäure)* $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7\cdot CO_2H$.

1-Amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Ferrosulfat und Ammoniak auf 1-Nitro-naphthoesäure-(2) (F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* **51**, 1242). Aus 1-Amino-naphthoesäure-(2)-nitril durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 180—190° oder durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (FRIEDLAENDER, LITTNER, *B.* **48**, 331). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Eisessig). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 205° (Zers.) (F., L.), 202—205° (M., O.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; die Lösungen fluorescieren blau (F., L.). — Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit konz. Salzsäure in α-Naphthylamin über (F., L.). — Ammoniumsalz. Nadeln (F., L.). Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen (F., L.). — $AgC_{11}H_8O_2N$. Krystallinische Flocken (F., L.). — Kupfersalz. Hellgraugrün (F., L.). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Salzsäure; wird durch Wasser hydrolysiert (F., L.).

NH_2 $\cdot CO_2H$

1-Amino-naphthoesäure-(2)-nitril $C_{11}H_8N_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot CN$. *B.* Aus 1-Nitro-naphthoesäure-(2)-nitril durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (FRIEDLAENDER, LITTNER, *B.* **48**, 331). — Nadeln (aus Benzol oder Wasser). F: 191—192°. Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. — Wird durch Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 180—190° oder beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung zur Säure verseift.

3-Amino-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel (*S. 535*). Zur Bildung aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Ammoniak vgl. FRIEDLAENDER, LITTNER, *B.* **48**, 328.

$\cdot CO_2H$ $\cdot NH_2$

3-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-naphthoesäure-(2) $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit alkoh. Natronlauge (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 23). — Violette Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 322°. Sehr leicht löslich in Pyridin, sonst fast unlöslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Ammoniumsalz. Blau. Schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{26}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und 3-Chlor-naphthoesäure-(2)-methylester mit wasserfreiem Kaliumacetat, Kupferacetat und Naphthalin zum Sieden (ULLMANN, DOOTSON, *B.* **51**, 23). — Violette Nadeln (aus Benzol). F: 277°. Löslich in siedendem Nitrobenzol und Pyridin, schwer mit violetter Farbe in Toluol, sehr wenig in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton. — Liefert bei 12-stündigem Erwärmen mit $Na_2S_2O_4$ und Natronlauge unter Luftabschluß auf 40—50°, Verdünnen der Lösung und Einleiten von Luft Anthrachinon-2.1(N)-2′.3′(N)-naphthalinacridon, (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3237). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Violett übergeht.

CO NH CO CO

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{13}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der β-[Naphthyl-(1)]-propionsäure* $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure, β-[Naphthyl-(1)]-alanin $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure mit 10%iger Salzsäure (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 70). — Blättchen. F: 240° (Zers.). — Wird nach Verfütterung an Hunde und Kaninchen zum großen Teil unverändert im Harn ausgeschieden und geht beim Eindampfen des Harns in α-Ureido-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure über (K., *Bio. Z.* **35**, 78; vgl. FRIEDMANN, *Bio. Z.* **242**, 268, 276). — $C_{13}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus stark verd. Salzsäure).

α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure, N-Benzoyl-β-[naphthyl-(1)]-alanin $C_{20}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure (Ergw. Bd. X, S. 351) mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 69). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 192—193° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Methanol und Aceton.

α-Ureido-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Ein in ammoniakalischer Lösung schwach rechtsdrehendes Präparat entsteht nach Verfütterung von α-Amino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure an Hunde und Kaninchen beim Eindampfen des Harns (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 80; vgl. FRIEDMANN, *Bio. Z.* **242**, 268, 276). — Krystalle (aus Wasser). F: 204—205° (K.).

2. *Aminoderivate der β-[Naphthyl-(2)]-propionsäure* $C_{13}H_{12}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, β-[Naphthyl-(2)]-alanin $C_{13}H_{13}O_2N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure mit 10%iger Salzsäure (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 75). — Krystalle. F: 263—264° (unkorr.; Zers.). — Nach der Verfütterung an Hunde findet man im Harn β-Naphthylessigsäure, Hippursäure und geringe Mengen einer bei 190° unter Zersetzung schmelzenden Substanz (K., *Bio. Z.* **35**, 80).

α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure, N-Benzoyl-β-[naphthyl-(2)]-alanin $C_{20}H_{17}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-acrylsäure (Ergw. Bd. X, S. 351) mit Natriumamalgam in verd. Kalilauge (KIKKOJI, *Bio. Z.* **35**, 74). — Blättchen (aus verd. Methanol). — F: 164° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Benzol, leicht in Methanol, Alkohol, Äther und Chloroform.

α-Ureido-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von β-[Naphthyl-(2)]-alanin mit Harnstoff in 5%iger Barytlösung (TÜRK, *Bio. Z.* **55**, 479). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, wenig löslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aceton und Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. *Aminoderivat der β-[Naphthyl-(1)]-acrylsäure* $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

α-Benzamino-β-[naphthyl-(1)]-acrylsäure $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, Ergw. Bd. X, S. 351.

2. *Aminoderivat der β-[Naphthyl-(2)]-acrylsäure* $C_{13}H_{10}O_2 = C_{10}H_7\cdot CH:CH\cdot CO_2H$.

α-Benzamino-β-[naphthyl-(2)]-acrylsäure $C_{20}H_{15}O_3N = C_{10}H_7\cdot CH:C(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-β-[naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{10}H_7\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$, Ergw. Bd. X, S. 351.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der Diphenylessigsäure* $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$.

α-Amino-diphenylessigsäure $C_{14}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 4.4-Diphenyl-imidazolon-(5) mit ca. 20%iger Natronlauge (BILTZ, SEYDEL, *A.* **391**, 226). — F: 245—246° (Zers.). Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

α-Amino-diphenylessigsäureamid $C_{14}H_{14}ON_2 = (C_6H_5)_2C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Diphenylbromessigsäurebromid in trocknem Äther (KLINGER, NICKELL, *A.* **390**, 369). — Krystalle (aus Benzol). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

α-Methylamino-diphenylessigsäure $C_{15}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Methyl-5.5-diphenyl-imidazolon-(4) durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (BILTZ, SEYDEL, *A.* **391**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 211° (Zers.). Kaum löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Wasser, schwer in Alkohol, etwas leichter löslich in Essigsäure.

α-Anilino-diphenylessigsäure $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 539)*. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Diphenylchloressigsäureanhydrid in Äther, neben dem Anilid (s. u.) (STOLLÉ, *B.* **43**, 2472). Bei der Einw. von verd. Schwefelsäure auf das Dinatriumsalz der N-[α-Carboxy-benzhydryl]-carbanilsäure (s. u.) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 484). — F: 174,5° (SCH., A., M., TH.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen der Lösung in Rot umschlägt (SCH., A., M., TH.)

α-Anilino-diphenylessigsäureanilid $C_{26}H_{22}ON_2 = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Anilin auf Diphenylchloressigsäureanhydrid in Äther (STOLLÉ, *B.* **43**, 2472). Beim Erhitzen von Anilin mit Diphenylchloressigsäurechlorid (STO.; KLINGER, *A.* **389**, 257) oder mit Diphenylbromessigsäurebromid (KL., NICKELL, *A.* **390**, 366). Beim Kochen von Benzilid (Syst. No. 2775) mit überschüssigem Anilin (STAUDINGER, *B.* **44**, 547). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (STAU.), 181° (STO.), 181—182° (KL.; KL., N.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Benzilsäure-anilid (KL.; KL., N.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tiefrote Färbung, die beim Erwärmen der Lösung verschwindet.

α-Methylanilino-diphenylessigsäure-methylanilid $C_{28}H_{26}ON_2 = (C_6H_5)_2C[N(CH_3) \cdot C_6H_5] \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Diphenylchloressigsäurechlorid mit 4 Mol Methylanilin (KLINGER, *A.* **389**, 261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform.

α-p-Toluidino-diphenylessigsäure $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung des Methyl- oder Äthylesters (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (KLINGER, *A.* **389**, 264). — Zersetzlicher Niederschlag. Sintert gegen 142°, zersetzt sich bei 150°.

α-p-Toluidino-diphenylessigsäuremethylester $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf rohen (durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Benzilsäure erhaltenen) Diphenylchloressigsäuremethylester (KLINGER, *A.* **389**, 263). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 134—135°.

α-p-Toluidino-diphenylessigsäureäthylester $C_{23}H_{23}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Toluidin auf Diphenylchloressigsäureäthylester auf dem Wasserbad (KLINGER, *A.* **389**, 264). — Monokline Tafeln. F: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

α-p-Toluidino-diphenylessigsäure-p-toluidid $C_{28}H_{26}ON_2 = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylchloressigsäurechlorid und p-Toluidin, zuerst auf dem Wasserbad, dann auf 125—130° (KLINGER, *A.* **389**, 260). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Benzilsäure-p-toluidid.

α-[N-Carboxy-anilino]-diphenylessigsäure, N-[α-Carboxy-benzhydryl]-carbanilsäure $C_{21}H_{17}O_4N = (C_6H_5)_2C(CO_2H) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung der Dinatriumverbindung des Benzophenon-anils $C_6H_5 \cdot NNa \cdot CNa(C_6H_5)_2$ (Ergw. Bd. XI/XII, S. 175) (SCHLENK, APPENRODT, MICHAEL, THAL, *B.* **47**, 483). — $Na_2C_{21}H_{15}O_4N$. Pulver. Geht bei der Einw. von verd. Schwefelsäure in α-Anilino-diphenylessigsäure über.

N.N'-Äthylen-bis-[α-amino-diphenylessigsäurenitril] $C_{30}H_{26}N_4 = (C_6H_5)_2C(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CN)(C_6H_5)_2$. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von salzsaurem Äthylendiamin und Kaliumcyanid auf Benzophenon in verd. Methanol (SCHLESINGER, *B.* **45**, 1492; Ж. **46**, 1594). — Krystalle. Schmilzt zwischen 158° und 163° unter Zersetzung.

4.4'-Diamino-diphenylessigsäure $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ *(S. 540)*. Gibt mit Benzoylchlorid in Natronlauge 4.4'-Bis-benzamino-diphenylessigsäure, in Pyridin

eine Verbindung $C_{31}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (HELLER, *A.* 375, 284). Liefert beim Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol einen dunkelroten Farbstoff $C_{34}H_{24}O_4N_4$ (?) (H.; vgl. s. OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3023). — Natriumsalz. Blätter. Leicht löslich in Alkohol (H.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Krystalle aus Alkohol (H.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Krystalle (H.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

Verbindung $C_{21}H_{16}O_2N_2$. *B.* Bei der Benzoylierung von 4.4'-Diamino-diphenylessigsäure in Pyridin (HELLER, *A.* 375, 285). — Niederschlag (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 225°.

4.4'-Bis-acetamino-diphenylessigsäure $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Acetanhydrid auf eine schwach essigsaure Lösung des Natriumsalzes der 4.4'-Diamino-diphenylessigsäure (HELLER, *A.* 375, 285). — Nadeln (aus Aceton + Toluol). Erweicht bei ca. 155°, wird wieder fest und schmilzt dann bei ca. 231°.

4.4'-Bis-benzamino-diphenylessigsäure $C_{28}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 4.4'-Diamino-diphenylessigsäure in Natronlauge (HELLER, *A.* 375, 284). — Krystallpulver (aus Aceton + Toluol). Zersetzt sich bei ca. 256°. Schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin, leichter in Alkohol und Aceton.

2. ***Aminoderivate der Diphenylmethan-carbonsäure-(2)*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2), 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzoesäure $C_{16}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel *(S. 541)*. *B.* Durch Reduktion von 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) mit Zinkstaub in Eisessig und wenig rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 57). — Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0° 2'(oder 3')-Nitro-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2).

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4(CO_2H)$ [Formel]

Methylester $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 541)*. Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinol, α.α'-Diphenyl-α.α'-bis-[2-(4-dimethylamino-benzyl)-phenyl]-äthylenglykol (S. 335) und Diphenyl (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 28, 43).

4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2)-methylester, 2-[4-Diäthylamino-benzyl]-benzoesäuremethylester $C_{19}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und methylalkoholischer Salzsäure (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 202). — Öl. Kp_{20}: 250° (PÉRARD, *A. ch.* [9] 8, 49). — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther 2-[4-Diäthylamino-benzyl]-triphenylcarbinol (P.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd eine violettrote Färbung (H., G.).

2'(oder 3')-Nitro-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) durch Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung bei 0° (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 57). — Orangerote Säulen (aus verd. Methanol). F: 133—134°. Löst sich in verd. Alkalien mit gelbroter, in Mineralsäuren mit hellgelber Farbe.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***Aminoderivate der α.β-Diphenyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Amino-α.β-diphenyl-propionsäure $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH(NH_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Phenyl-trans-zimtsäure oder deren Methylester durch Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* 389, 91). — Nadeln (aus Methanol). F: 225° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalien und Sodalösung. — Liefert in salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Natriumnitrit eine bei 173° schmelzende α-Phenyl-zimtsäure unbekannter Konfiguration und Stilben. — $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 228°. Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure.

β-Ureido-α.β-diphenyl-propionsäure $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α.β-diphenyl-propionsäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (POSNER, *A.* 389, 93). — Krystalle (aus Wasser). F: 141° (unter Wasserabspaltung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4.5-Diphenyl-dihydrouracil (Syst. No. 3595).

2. ***Aminoderivat der β.β-Diphenyl-propionsäure*** $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Amino-β.β-diphenyl-propionsäure $C_{15}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge bei 240-stündigem Kochen von β-Phenyl-zimtsäure oder deren Methylester mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (POSNER, *A.* **389**, 96). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 208° (Zers.).

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***Aminoderivat der α.β-Diphenyl-isobuttersäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2H$.

β-Anilino-α.β-diphenyl-isobuttersäure $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)(C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus ihrem Lactam $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC & - & N\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C(CH_3) & \cdot & CO \end{matrix}$ (Syst. No. 3187) beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, RUZICKA, *A.* **380**, 302). — F: 70°.

2. ***Aminoderivat der 3.3'-Dimethyl-diphenylessigsäure*** $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3\cdot C_6H_4)_2CH\cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 543*). Liefert mit Benzoylchlorid in Natronlauge 4-Amino-4'-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure, in Soda- und Natriumdicarbonat-Lösung eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_3N_2$ (s. u.) (HELLER, *A.* **375**, 273). Die diazotierte Säure kuppelt mit β-Naphthol, Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in normaler Weise.

$$H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$$

Verbindung $C_{23}H_{20}O_3N_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure bei der Benzoylierung in Soda- und Natriumdicarbonat-Lösung (HELLER, *A.* **375**, 273). — Krystallinisch. Sintert gegen 170°, schmilzt teilweise bei 180° unter schwacher Gasentwicklung, erstarrt dann wieder und schmilzt schließlich gegen 239°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Essigester und Toluol. Löst sich in wäßr. Alkali. — Geht bei der Einw. von Mineralsäuren oder von siedender konzentrierter Essigsäure in 4-Amino-4'-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure über.

4-Amino-4'-benzamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure $C_{23}H_{22}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylessigsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (HELLER, *A.* **375**, 272). — Krystalle (aus Aceton + Xylol). F: 242—243°. Ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

5. Aminoderivate der 3.5.3'.5'-Tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{18}H_{20}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH\cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{18}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dichloressigsaurem Kalium und 2.6-Dimethyl-anilin beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbad (HELLER, *A.* **375**, 275). Aus Glyoxylsäure und 2.6-Dimethyl-anilin in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur (H.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Nimmt an der Luft eine rötliche Farbe an. — Liefert mit Benzoylchlorid in Natronlauge 4.4'-Bis-benzamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure, in Pyridin eine Verbindung $C_{25}H_{24}O_3N_2$ (s. u.). Die diazotierte Säure gibt auf Zusatz von Soda einen braunschwarzen Niederschlag, der auch als Hauptprodukt bei der Umsetzung mit β-Naphthol in alkal. Lösung entsteht, während die Kupplung mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in sodaalkalischer Lösung normal verläuft.

$$H_2N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH_2$$

Verbindung $C_{25}H_{24}O_3N_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, *A.* **375**, 276). — Krystalle (aus Eisessig). Bleibt beim Erhitzen bis 300° unverändert. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. Unlöslich in wäßr. Alkali.

4.4'-Bis-benzamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure $C_{32}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(CH_3)_2]_2CH\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (HELLER, *A.* **375**, 276). — Krystalle (aus Alkohol + Toluol). Sintert gegen 190°, schmilzt gegen 272° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Aminoderivat der Fluoren-carbonsäure-(9) $C_{14}H_{10}O_2 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CH \cdot CO_2H$.

9-Anilino-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid, α-Anilino-diphenylenessigsäureanilid $C_{26}H_{20}ON_2 = \frac{C_6H_4}{C_6H_4}>C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylenchloressigsäurechlorid beim Erwärmen mit Anilin (KLINGER, *A.* **389**, 247). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 199—200°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 110—120° im Rohr eine bei 247° schmelzende Verbindung [9-Oxy-fluoren-carbonsäure-(9)-anilid?].

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. *Aminoderivate der α.β-Diphenyl-acrylsäure (α-Phenyl-zimtsäure)* $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-[4-Amino-phenyl]-zimtsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von α-[4-Nitro-phenyl]-zimtsäurenitril in Alkohol mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* **50**, 1619). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, weniger löslich in Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin. Die Lösungen in Benzol, Äther und Chloroform fluorescieren blau, die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin blauviolett, die alkoh. Lösung fluoresciert grün. — Hydrochlorid. Krystalle (aus verd. Salzsäure).

2-Amino-α-phenyl-trans-zimtsäure $C_{15}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ *(S. 544)*. Liefert in Benzol-Lösung bei der Bestrahlung mit einer Uviol-Lampe 3-Phenyl-carbostyril (Syst. No. 3118) (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 23). Liefert beim Diazotieren und Eintragen der Diazonium-Lösung in siedendes Wasser Phenanthren-carbonsäure-(9) und sehr geringe Mengen 3-Phenyl-cumarin. Bei der Reduktion der Diazoverbindung mit Hydrazinhydrat erhält man eine stickstoffhaltige, bei ca. 182° schmelzende Verbindung.

2-Amino-α-phenyl-cis-zimtsäure, Allo-2-amino-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht bei der Reduktion von Allo-2-nitro-α-phenyl-zimtsäure in verd. Ammoniak mit Ferrosulfat und Barytwasser (STOERMER, PRIGGE, *A.* **409**, 27). — Durch Einw. der Kohlensäure der Luft auf die Lösung des Bariumsalzes werden 3-Phenyl-carbostyril (Syst. No. 3118) und Bariumcarbonat ausgefällt. Fügt man zur Lösung des Bariumsalzes die äquimolekulare Menge Natriumnitrit, trägt die Lösung in eiskalte überschüssige Schwefelsäure ein und verkocht nach einiger Zeit, so erhält man 3-Phenyl-cumarin. Diazotiert man die Lösung des Bariumsalzes in salzsaurer Lösung und läßt die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Diazoniumsalz-Lösung in eine heiße gesättigte Natriumhypophosphit-Lösung, in der etwas Kupferpulver suspendiert ist, eintropfen, so erhält man Allo-α-phenyl-zimtsäure.

2-Amino-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *A.* **391**, 48). — Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 205°. — Gibt beim Diazotieren mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure und Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Kupferpulver 8-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9).

α-Phenyl-β-[3-amino-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-α-phenyl-zimtsäure $C_{15}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-α-phenyl-trans-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 202). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 192°. — Beim Diazotieren und Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver erhält man 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure.

3-Amino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-α-phenyl-zimtsäurenitril mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* **49**, 1332) oder mit Eisenpulver und Eisessig (BAUER, MOSER, zit. bei K., *B.* **49**, 1332 Anm.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 127° (K.). Abhängigkeit der Fluorescenz von festem 3-Amino-α-phenyl-zimtsäurenitril von der Wellenlänge des erregenden Lichts: PAULI, *Ann. Phys.* [4] **40**, 693. Fluorescenz verschiedener Lösungen: K., *B.* **49**, 1324. Photoelektrischer Effekt bei Bestrahlung mit Licht von Wellenlängen unterhalb 420 mμ: P., *Ann. Phys.* [4] **40**, 688, 693.

Hydroxymethylat des 3-Dimethylamino-α-phenyl-zimtsäurenitrils $C_{18}H_{20}ON_2 = HO \cdot N(CH_3)_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim

Erwärmen von 3-Amino-α-phenyl-zimtsäurenitril mit überschüssigem Dimethylsulfat in Gegenwart von Magnesiumoxyd auf dem Wasserbad (KAUFFMANN, *B.* 49, 1333). — Jodid. Krystalle (aus Alkohol). F: 159—162°. — Methylschwefelsaures Salz. $C_{18}H_{19}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser.

3-Acetamino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{17}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. F: 138° (KAUFFMANN, *B.* 49, 1333).

3-Benzamino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. F: 156° (KAUFFMANN, *B.* 49, 1333).

3-Benzolsulfamino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{21}H_{16}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Amino-α-phenyl-zimtsäurenitril und Benzolsulfochlorid in Pyridin (KAUFFMANN, *B.* 49, 1333). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Löst sich in verd. Laugen mit gelber Farbe.

3-[Benzolsulfonyl-methyl-amino]-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{22}H_{18}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Benzolsulfamino-α-phenyl-zimtsäurenitril und Dimethylsulfat in warmer Natronlauge (KAUFFMANN, *B.* 49, 1333). — F: 105°.

4-Amino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{15}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-α-phenyl-zimtsäurenitril in Eisessig mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* 50, 1616, 1621). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. Ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Fluoresciert schwach gelb.

4-Dimethylamino-α-phenyl-zimtsäurenitril $C_{17}H_{16}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Benzylcyanid in Kalilauge (KAUFFMANN, *B.* 50, 529). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, Aceton, Pyridin und Chloroform. Zeigt im festen Zustand starke Fluorescenz.

2. *Aminoderivate der Stilben-carbonsäure-(2)* $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4-Nitro-4'-dimethylamino-stilben-carbonsäure-(2)-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-benzonitril mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 120—130° (PFEIFFER, *B.* 48, 1808). — Grünglänzende, fast schwarze Blättchen (aus Eisessig). F: 209—210°. Löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol mit tieforangeroter Farbe; die verd. Lösung in Benzol zeigt orangefarbene Fluorescenz.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CN) \cdot NO_2$ [Strukturformel]

2-Nitro-4'-dimethylamino-stilben-carbonsäure-(4) $C_{17}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung des Nitrils (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PFEIFFER, *B.* 49, 2440). — Fast schwarzes Krystallpulver (aus Eisessig), Nadeln (aus Benzoesäureäthylester). F: 263°. Gibt beim Verreiben ein rotes Pulver. Löst sich in Alkohol mit roter Farbe, auf Zusatz von Salzsäure schlägt die Farbe in ein grünstichiges Gelb um. — Gibt ein dunkelrotes Kaliumsalz. — $C_{17}H_{16}O_4N_2 + HCl$. Gelbe Nädelchen. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert.

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ [Strukturformel]

2-Nitro-4'-dimethylamino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril $C_{17}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin auf 120° (PFEIFFER, *B.* 48, 1808). — Schwarzgrüne Nadeln (aus Eisessig). F: 178°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit tiefroter, in Trichloressigsäure mit grünstichig gelber Farbe.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$.

1. *Aminoderivate der β-Phenyl-α-m-tolyl-acrylsäure (α-m-Tolylzimtsäure)* $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[6-Amino-3-methyl-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von α-[6-Nitro-3-methyl-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* 403, 194). — Fast farblose Täfelchen (aus Methanol). F: 153—154°. Geht beim Erwärmen oder bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Methanol in eine gelbe Modifikation vom Schmelzpunkt 189° über. — Liefert beim Diazotieren und nachfolgenden Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad 2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10).

$C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO_2H$ über $C_6H_3(NH_2)(CH_3)$ [Strukturformel]

2-Amino-α-m-tolyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-m-tolyl-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 197). — Citronengelbe Krystalle (aus Methanol), farblose Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152—153°. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-3-m-tolyl-chinolin über. Liefert beim Diazotieren und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad 2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10), 4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) und 2-Oxy-α-m-tolyl-zimtsäure.

2. *Aminoderivate der α-Phenyl-β-m-tolyl-acrylsäure (3-Methyl-α-phenyl-zimtsäure)* $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

2-Amino-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 181). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 166°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Methanol, schwer in Benzol, kaum löslich in Ligroin. — Liefert beim Diazotieren und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad 4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9).

[Formel: $CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$; Benzolring mit $\cdot NH_2$, $\cdot CH_3$]

6-Amino-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methyl-α-phenyl-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 184). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 211—212°. Schwer löslich in Methanol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Diazotieren und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad 2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9).

[Formel: $CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$; Benzolring mit $H_2N \cdot$, $\cdot CH_3$]

3-Methyl-α-[2-amino-phenyl]-zimtsäure $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Methyl-α-[2-nitro-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, BALLE, *A.* **403**, 190). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 133°. Ziemlich leicht löslich in Methanol, schwer in Benzol. — Liefert beim Diazotieren und Schütteln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupferpulver 2-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9) und 4-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(9).

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{17}H_{16}O_2$.

1. *Derivate der α-Phenyl-γ-benzal-buttersäure* $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

β-Amino-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure, β-Amino-α-phenyl-β-styryl-propionsäure $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Phenyl-cinnamalessigsäure (Ergw. Bd. IX, S. 306) oder deren Methylester durch 11-tägiges bezw. 3-tägiges Kochen mit methylalkoholischer Hydroxylamin-Lösung (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2674). — Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich leicht in verd. Säuren und Alkalien.

β-Benzamino-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure $C_{24}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 222,5°. Unlöslich in Äther, Wasser und in verd. Säuren.

β-Ureido-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-α-phenyl-γ-benzal-buttersäure und Kaliumcyanat in Wasser beim Erhitzen auf dem Wasserbad (POSNER, ROHDE, *B.* **43**, 2675). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Löst sich leicht in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 5-Phenyl-4-styryl-dihydrouracil (Syst. No. 3596) über.

2. *Aminoderivat der β-Phenyl-α-[2-äthyl-phenyl]-acrylsäure (α-[2-Äthyl-phenyl]-zimtsäure)* $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

2-Amino-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, ENGLISH, *A.* **417**, 81). — Krystalle (aus Benzol). F: 178—179°. — Liefert beim Diazotieren und Eingießen der Diazolösung in siedendes Wasser 2-Oxy-α-[2-äthyl-phenyl]-zimtsäure.

3. *Aminoderivat der β-Phenyl-α-[3-äthyl-phenyl]-acrylsäure (α-[3-Äthyl-phenyl]-zimtsäure)* $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$.

2-Amino-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure $C_{17}H_{17}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_6H_4\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, ENGLISH, *A.* 417, 89). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 150° bis 150,5°. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbad oder Schütteln desselben mit Kupferpulver 2(oder 4)-Äthyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Ergw. Bd. IX, S. 307) und 2-Oxy-α-[3-äthyl-phenyl]-zimtsäure.

h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

δ-Phenyl-α-[4-amino-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäurenitril, α-[4-Amino-phenyl]-cinnamalessigsäurenitril, 4-Amino-α-cinnamal-benzylcyanid $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:C(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot CN$. *B.* Bei der Reduktion von δ-Phenyl-α-[4-nitro-phenyl]-α.γ-butadien-α-carbonsäurenitril in heißem Eisessig mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* 50, 1619). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Pyridin, Aceton, Eisessig und Chloroform, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. Fluorescenz der Krystalle und der Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln: K. — Die Salze sind schwach gelblich.

i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

2-Amino-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin $C_{19}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-1-methyl-6-[2-carboxy-benzyl]-naphthalin mit Ammoniumsulfit-Lösung und Ammoniak im Rohr auf 135—140° (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 522). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in verd. Essigsäure. — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün.

[Formel: Naphthalin mit CH_3, $\cdot NH_2$ und $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot$]

k) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{19}H_{14}O_2$.

1. *Aminoderivat der β-Phenyl-α-[naphthyl-(1)]-acrylsäure [α-Naphthyl-(1)-zimtsäure]* $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_{10}H_7)\cdot CO_2H$.

2-Amino-α-[naphthyl-(1)]-zimtsäure $C_{19}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_{10}H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-α-[naphthyl-(1)]-zimtsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in der Siedehitze (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 558). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175° bis 176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Schütteln des Reaktionsgemisches mit Kupferpulver Chrysen-carbonsäure-(1) (Ergw. Bd. IX, S. 311).

2. *Aminoderivat der β-Phenyl-α-[naphthyl-(2)]-acrylsäure [α-Naphthyl-(2)-zimtsäure]* $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:C(C_{10}H_7)\cdot CO_2H$.

2-Amino-α-[naphthyl-(2)]-zimtsäure $C_{19}H_{15}O_2N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(C_{10}H_7)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-α-[naphthyl-(2)]-zimtsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in der Siedehitze (WEITZENBÖCK, LIEB, *M.* 33, 564; F. MAYER, OPPENHEIMER, *B.* 51, 513). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192° (W., L.; M., O.). — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Schütteln der Diazoniumsalzlösung mit Kupferpulver 3.4-Benzo-phenanthren-carbonsäure-(1) (M., O.; vgl. a. W., L.); bei einem Versuch, bei dem das Kupferpulver allmählich unter Rühren zugegeben und das Filtrat gekocht wurde, wurden daneben noch Krystalle vom Schmelzpunkt 161° und blaue Nadeln vom Schmelzpunkt 180° erhalten (M., O.).

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. *Aminoderivate der Triphenylessigsäure* $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C\cdot CO_2H$.

4.4′-Bis-dimethylamino-triphenylessigsäurenitril $C_{24}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 548)*. Zeigt nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in alkoh. Lösung das Spektrum des Malachitgrüns (LIFSCHITZ, *B.* 52, 1920).

4.4'.4''-Triamino-triphenylessigsäurenitril $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N\cdot C_6H_4)_3C\cdot CN$ *(S. 548)*. Absorptionsspektrum einer absolut-alkoholischen und einer salzsauren Lösung und elektrische Leitfähigkeit einer absolut-alkoholischen Lösung bei 25°: LIFSCHITZ, *B.* 52, 1920, 1923. — Geht bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in alkoh. Lösung in das cyanwasserstoffsaure Salz des Pararosanilins über.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäurenitril $C_{26}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3C\cdot CN$ *(S. 549)*. Absorptionsspektrum einer absolut-alkoholischen und einer salzsauren Lösung und elektrische Leitfähigkeit einer absolut-alkoholischen Lösung bei 25°: LIFSCHITZ, *B.* 52, 1920. — Geht in alkoh. Lösung bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in das cyanwasserstoffsaure Salz des N.N.N'.N'.N''.N''-Hexamethyl-pararosanilins über.

4.4'.4''-Trianilino-triphenylessigsäurenitril $C_{38}H_{30}N_4 = (C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4)_3C\cdot CN$. Über Bildung aus Diphenylaminblau und Umwandlung in das cyanwasserstoffsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Trianilino-triphenylcarbinols vgl. LIFSCHITZ, *B.* 52, 1919, 1925.

2. *Aminoderivate der Triphenylmethan-carbonsäure-(3)* $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{24}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Isophthalaldehydsäure und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in heißem Alkohol (SIMONIS, *B.* 45, 1587). — Farblose Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 233°. Löslich in Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Wird beim Liegen an der Luft bläulich. — Eine Lösung in Salzsäure und Essigsäure gibt mit wenig Bleidioxyd eine intensiv grasgrüne Färbung.

3. *Aminoderivate der Triphenylmethan-carbonsäure-(4)* $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(4), Leukomalachitgrün-p-carbonsäure $C_{24}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] 91, 352). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 252° (bei 240° Braunfärbung). — $KC_{24}H_{25}O_2N_2$. Voluminöser Niederschlag.

Nitril $C_{24}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Aus Terephthalaldehydsäurenitril und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] 91, 347). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158—160° (Grünfärbung). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. Löst sich in Säuren mit gelber Farbe.

l) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_2$.

8-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthoesäure-(1) $C_{28}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-acenaphthenon (S. 407) durch Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge (ZSUFFA, *B.* 43, 2920). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton + Alkohol oder Wasser). F: 260—262°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Destillation mit Bariumhydroxyd im Vakuum Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-methan.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Aminoderivate der Cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4) $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$.

2.5-Diamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, 2.5-Diamino-dihydroterephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{14}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ ist desmotrop mit 2.5-Diimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, Ergw. Bd. X, S. 434.

2.5-Dianilino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester $C_{22}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot CH_3)_2$ ist desmotrop mit 2.5-Bis-phenylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester, Ergw. Bd. XI/XII, S. 280.

2.5 - Bis - benzoylanilino - cyclohexadien - dicarbonsäure - (1.4) - diäthylester $C_{32}H_{34}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dianilino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 280) mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *A.* **404**, 295). — Flocken (aus Benzol + Ligroin). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2.5 - Bis - β - naphthylamino - cyclohexadien - dicarbonsäure - (1.4) - diäthylester $C_{32}H_{30}O_4N_2 = (C_{10}H_7\cdot NH)_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit 2.5-Bis-β-naphthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester, Ergw. Bd. XI/XII, S. 541.

2.5 - Bis - [β - naphthyl - benzoyl - amino] - cyclohexadien - dicarbonsäure - (1.4)-diäthylester $C_{46}H_{38}O_6N_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_{10}H_7)]_2C_6H_4(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Bis-β-naphthylamino-cyclohexadien-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 541) durch Behandeln mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *A.* **404**, 297). — Fast farblose Flocken (aus Benzol + Ligroin). F: ca. 110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivate der 3.3-Dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden-malonsäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C_6H_6{:}C(CO_2H)_2$.

[5 - Anilino - 3.3 - dimethyl - cyclohexen - (5) - yliden] - cyanessigsäureäthylester $C_{19}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_5(CH_3)_2{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit [5-Phenylimino-3.3-dimethyl-cyclohexyliden]-cyanessigsäureäthylester, Ergw. Bd. XI/XII, S. 280.

[5 - Methylanilino - 3.3 - dimethyl - cyclohexen - (5) - yliden] - cyanessigsäureäthylester $C_{20}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5(CH_3)_2{:}C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [5-Oxy-3.3-dimethyl-cyclohexen-(5)-yliden]-cyanessigsäureäthylester (Ergw. Bd. X, S. 414) mit Methylanilin (CROSSLEY, GILLING, *Soc.* **97**, 527). — Gelbe Krystalle (aus Methanol). F: 183°.

b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. *Aminoderivate der Phthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

3 - Amino - phthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 552)*. *B.* {Durch Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure ...... mit Zinkstaub ...... (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **19**, 166}; vgl. KENNER, MATHEWS, *Soc.* **105**, 2477). MAYER (*J. pr.* [2] **92**, 170) erhielt 3-Amino-phthalsäure aus einem von ihm als 6-Amino-o-toluylsäure angesehenen Produkt durch Acetylierung mit Acetanhydrid und Natriumacetat, folgende Oxydation mit Permanganat in siedender alkalischer Lösung und Verseifen des Reaktionsproduktes; vgl. dagegen GABRIEL, THIEME, *B.* **52**, 1079. — F: 182° (M.). Fluoresciert in verd. Lösung grün (M.). — $Ag_2C_8H_5O_4N$. Schwer löslich (M.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, $\cdot NH_2$]

4 - Amino - phthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 553)*. — $2C_8H_7O_4N + 2HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 274° (DRUCE, *Chem. N.* **119**, 74). Löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — $2C_8H_7O_4N + 2HCl + SnCl_4$. Blaßgelbe Krystalle. F: 182° (D.). Löslich in kaltem Wasser.

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, NH_2]

2. *Aminoderivate der Isophthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

2-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 555)*. *B.* {Durch Oxydation von Acet-vic.-m-xylidid ...... (N., G., *B.* **39**, 74}; vgl. MAYER, *B.* **44**, 2300). — Stark blau fluorescierende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 205—206°. — Gibt beim Erwärmen mit wenig Essigsäureanhydrid „Acetanthranilcarbonsäure" $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4330).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$, $\cdot CO_2H$]

4-Amino-isophthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 555)*. *B.* Zur Bildung durch Verseifen von 4-Acetamino-isophthalsäure mit siedender verdünnter Schwefelsäure oder mit Alkohol und Salzsäure vgl. WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 389. Durch Behandeln von Trimellitsäure-amid-(1) mit Brom und Kalilauge auf dem Wasserbad (W., PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* **31**, 1297). Reinigung über den 4-Amino-isophthalsäure-methylester-(1): W., M., E., SK., *M.* **39**, 395. — F: 336—337° (korr.) (W., P., AU.; W., M., E., SK.).

[Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot CO_2H$, NH_2]

Sehr wenig löslich in Wasser (W., *M.* 37, 227), sehr wenig in Äther und Aceton (W., M., E., Sk.). — Über die bei der Methylierung von 4-Amino-isophthalsäure bezw. ihrer Methylderivate entstehenden Produkte vgl. bei 4-Methylamino-isophthalsäure, 4-Dimethylamino-isophthalsäure und deren Estern. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 4-Amino-isophthalsäure mit Formamid auf 150° bildet sich Chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) *(Hptw., Syst. No. 3696)* (Bogert, Wiggin, Sinclair, *Am. Soc.* **29**, 85).

4-Amino-isophthalsäure-methylester-(1), 4-Amino-isophthal-1-methylestersäure $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 4-Amino-isophthalsäure oder 4-Acetamino-isophthalsäure (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 394, 395). Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Amino-isophthalsäure mit 4 Mol Dimethylsulfat und 5 Mol Bariumcarbonat in Wasser (W., M., E., S., *M.* **39**, 400). Aus dem Dimethylester durch partielle Verseifung mit der berechneten Menge siedender methylalkoholischer Kalilauge (W., M., E., S., *M.* **39**, 396). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224° bis 225° (Zers.) (W., M., E., S.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* **37**, 227. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,4 \cdot 10^{-5}$ (W.). — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt die Fichtenspanreaktion (W., M., E., S.).

4-Amino-isophthalsäure-methylester-(3), 4-Amino-isophthal-3-methylestersäure $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-isophthalsäure-methylester-(3) mit Zinn und konz. Salzsäure (Wegscheider, *M.* **37**, 227; Axer, *M.* **41**, 164). — Krystalle (aus Methanol). F: 228—230° (korr.; geringe Zers.) (A.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,67 \cdot 10^{-5}$ (W.).

4-Amino-isophthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben dem 1-Monomethylester (s. o.) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von 4-Amino-isophthalsäure oder 4-Acetamino-isophthalsäure (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 387, 393). Durch Erhitzen von 4-Amino-isophthalsäure (W., Perndanner, Auspitzer, *M.* **31**, 1298) oder von 4-Acetamino-isophthalsäure (W., M., E., S., *M.* **39**, 395; Taub, *M.* **41**, 140) mit Methanol und konz. Schwefelsäure. — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 131,5° (W., M., E., S.). — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt die Fichtenspanreaktion.

4-Amino-isophthalsäure-äthylester-(1), 4-Amino-isophthal-1-äthylestersäure $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 4-Amino-isophthalsäure in absol. Alkohol (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 397; W., *M.* **37**, 227). Neben anderen Produkten in geringer Menge beim Erhitzen von 4-Acetamino-isophthalsäure mit Alkohol und konz. Salzsäure (W., M., E., S., *M.* **39**, 389). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 216,5—218° (W., M., E., S.; W.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,0 \cdot 10^{-5}$ (W.).

4-Amino-isophthalsäure-diäthylester $C_{12}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben dem Monoäthylester (s. o.) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von 4-Amino-isophthalsäure (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 397). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°.

4-Methylamino-isophthalsäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-[Methyl-acetyl-amino]-isophthalsäuredimethylester mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure und Verseifen des entstandenen Esters mit alkoh. Kalilauge (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 408; Taub, *M.* **41**, 140). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 297,5—298,5° (korr.; Zers.) (W., M., E., S.). Sehr wenig löslich in Wasser (W., *M.* **37**, 228), Äther und Xylol, leichter in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin (T.). Die Lösungen fluorescieren blauviolett (W., M., E., S.; T.).

4-Methylamino-isophthalsäure-methylester-(1), 4-Methylamino-isophthal-1-methylestersäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Dimethylester (s. u.) beim Erwärmen von 4-Methylamino-isophthalsäure mit 10%iger methylalkoholischer Salzsäure oder 4%iger methylalkoholischer Schwefelsäure (Wegscheider, Malle, Ehrlich, Skutezky, *M.* **39**, 412; Taub, *M.* **41**, 144). — Krystalle (aus Methanol). F: 244—245° (Zers.) (T.). Löslich in Methanol, Alkohol und Äther, weniger löslich in Benzol und Petroläther, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (T.). Die Lösungen fluorescieren violett (T.).

4-Methylamino-isophthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben 4-Dimethylamino-isophthalsäure-dimethylester beim Erwärmen von 4-Amino-isophthalsäure-dimethylester mit 2,5 Mol Dimethylsulfat auf 80°

(WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 402). Neben 4-Methylamino-isophthalsäure-methylester-(1) beim Erwärmen von 4-Methylamino-isophthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure oder methylalkolischer Schwefelsäure (W., M., E., S., *M.* **39**, 412; TAUB, *M.* **41**, 145). — Farblose Krystalle (aus Methanol). F: 112,5—113° (T., *M.* **41**, 141). Mit Wasserdampf flüchtig (T.). Riecht schwach nach Vanille (T.).

4-Dimethylamino-isophthalsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Neben anderen Produkten aus 4-Amino-isophthalsäure beim Kochen mit Dimethylsulfat in schwach alkalischer Lösung oder durch Kochen des neutralen Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 398, 400). Durch Verseifen von 4-Dimethylamino-isophthalsäure-dimethylester mit siedender alkoholischer Kalilauge (W., M., E., S., *M.* **39**, 414). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Wasser). Schmilzt in einer geschlossenen Capillare beim Eintauchen in ein auf 275° vorgeheiztes Bad bei 284,5—285,5° (Zers.); der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens stark abhängig (W., M., E., S., *M.* **39**, 414). In 1 l siedendem Wasser lösen sich ca. 2 g (W., M., E., S., *M.* **39**, 414). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* **37**, 228. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,65\cdot 10^{-4}$ (W.). — $Ag_2C_{10}H_9O_4N$. Gelbliches Pulver.

4-Dimethylamino-isophthalsäure-methylester-(1), 4-Dimethylamino-isophthal-1-methylestersäure $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägige Einw. von methylalkoholischer Salzsäure auf 4-Dimethylamino-isophthalsäure bei Zimmertemperatur (SMODLAKA, *M.* **41**, 115). Durch Verseifen von 4-Dimethylamino-isophthalsäure-dimethylester mit siedendem verdünntem Methanol, besser mit siedender 0,1 n-Salzsäure (SM.). — Prismen (aus Benzol). F: 180° (SM.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, schwerer in Äther, heißem Benzol und heißem Wasser (SM.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 228. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $5,6\cdot 10^{-7}$ (W.). — Das Silbersalz liefert bei der Destillation 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester und andere Produkte (SM.).

4-Dimethylamino-isophthalsäure-methylester-(3), 4-Dimethylamino-isophthal-3-methylestersäure $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-isophthalsäure mit Methanol im Einschlußrohr auf 140° (SMODLAKA, *M.* **41**, 118). Durch Kochen von 4-Dimethylamino-isophthalsäure mit Methyljodid und 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge (SM.). Aus 4-Dimethylamino-isophthalsäuredimethylester durch kurzes Kochen mit der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge oder durch längeres Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (SM.). — Blättchen (aus Benzol). F: 190° (SM.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 228. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: W. Verhalten des Silbersalzes bei der Destillation: SM., *M.* **41**, 124.

4-Dimethylamino-isophthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben 4-Methylamino-isophthalsäuredimethylester beim Erhitzen von 4-Amino-isophthalsäuredimethylester mit 2,5 Mol Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 402). Entsteht unter gleichen Bedingungen auch aus 4-Methylamino-isophthalsäuredimethylester (W., M., E., S., *M.* **39**, 402). Aus 4-Dimethylamino-isophthalsäure durch Erhitzen mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (SMODLAKA, *M.* **41**, 118) oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße Lösung in Methanol (W., M., E., S., *M.* **39**, 416). Zuweilen erhält man 4-Dimethylamino-isophthalsäure-dimethylester bei mehrtägiger Einw. von überschüssigem Methyljodid auf das Silbersalz der 4-Dimethylamino-isophthalsäure bei Zimmertemperatur (SM., *M.* **41**, 121). — Plättchen (aus Alkohol), Krystalle (aus Petroläther). F: 71° (W., M., E., S., *M.* **39**, 416). — Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt: W., M., E., S., *M.* **39**, 416. Über die Verseifung zu den beiden Monomethylestern und der Dicarbonsäure vgl. bei diesen.

4-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ *(S. 555)*. *B.* {Durch Oxydation von Acet-asymm-m-xylidid . . . . . (ULL., UZ., *B.* **36**, 1803}; vgl. WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 378). Aus 4-Amino-isophthalsäure durch Kochen mit Acetanhydrid (W., M., E., SK.). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen zwischen 277° und 290°, ohne zu schmelzen; schmilzt bei raschem Erhitzen bei 295—296° (korr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Aceton, sehr wenig in Chloroform und Essigester; 1 g löst sich in ca. 75 cm³ heißem Eisessig. — Gibt bei 3—5 Minuten dauerndem Erhitzen auf 300° 3-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-2-methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_3(CO_2H)_2}_{N=C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 3696) (W., M., E., SK.). Bei 6-stündigem Erhitzen des Ammoniumsalzes auf 220° entsteht 2-Methyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(6) $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot NH}_{N=C\cdot CH_3}$ *(Hptw., Syst. No. 3696)* (BOGERT, WIGGIN,

SINCLAIR, *Am. Soc.* **29**, 85). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140° die Acetylgruppe ab (W., M., E., SK.). Bleibt beim Erhitzen mit Phosphorsäure auf 200° fast unverändert (W., M., E., SK.). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man „Acetanthranilcarbonsäure" $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{CO\cdot O}_{N=C\cdot CH_3}$ (Syst. No. 4330) (B., W., S., *Am. Soc.* **29**, 84). — $CaC_{10}H_7O_5N + 3H_2O$. Säulen. Verwittert an der Luft (W., M., E., SK.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Gibt das Krystallwasser bei 100° langsam, bei 137° rasch ab. Das wasserfreie Salz ist hygroskopisch.

4-Acetamino-isophthalsäure-methylester-(1), 4-Acetamino-isophthal-1-methylestersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-isophthalsäure-methylester-(1) mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 382). — F: 218—219° (W., M., E., S.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WEGSCHEIDER, *M.* **37**, 229. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,9\cdot 10^{-4}$ (W.).

4-Acetamino-isophthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 556)*. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-isophthalsäure-dimethylester mit der 3-fachen Menge Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 382). Zur Bildung aus 4-Acetamino-isophthalsäure und Dimethylsulfat vgl. W., M., E., S. — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°. — Verhalten beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre im Einschlußrohr auf 200°: W., M., E., S.

4-Acetamino-isophthalsäure-äthylester-(1), 4-Acetamino-isophthal-1-äthylestersäure $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-isophthalsäure-äthylester-(1) mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 383). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 193,5—194,5°.

4-Acetamino-isophthalsäure-diäthylester $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)_2$ *(S. 556)*. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-isophthalsäure-diäthylester mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 383). — F: 109—110°.

4-[Methyl-acetyl-amino]-isophthalsäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-isophthalsäure-dimethylester mit Natrium und Methyljodid in Toluol und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (WEGSCHEIDER, MALLE, EHRLICH, SKUTEZKY, *M.* **39**, 407, 409). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich im vorgewärmten Bad bei 223° und schmilzt völlig bei 322—323° (unkorr.; unter Rotfärbung) (W., M., E., S.). 1 Tl. löst sich in ca. 10 Tln. heißem Wasser (W., M., E., S.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* **37**, 229. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $7,2\cdot 10^{-4}$; Konstante der 2. Stufe k_2 bei 25°: $5,6\cdot 10^{-6}$ (W.). — Spaltet beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure die Acetylgruppe ab (W., M., E., S.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Methylamino-benzoesäure (W., M., E., S.).

5-Amino-isophthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 556)*. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-isophthalsäure mit $Na_2S_2O_4$ in siedender wäßriger Lösung (MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 450). — Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $H_2N\cdot$ links, $\cdot CO_2H$ rechts]

5-Acetamino-isophthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Amino-isophthalsäure mit Eisessig und Acetanhydrid (MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 451). — Schwach rötliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 314—315°.

5-Benzamino-isophthalsäure $C_{15}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Amino-isophthalsäure-hydrochlorid mit Benzoylchlorid in Benzol (MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 451). — Prismen (aus Essigsäure). Verkohlt oberhalb 360° langsam.

4.6-Diamino-isophthalsäure $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 557)*. *B.* {Beim Kochen der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure .... (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 843)}; B., D. R. P. 236848; *C.* **1911 II**, 405). — Färbt sich allmählich rosa.

[Formel: Benzolring mit CO_2H oben, $H_2N\cdot$ links, $\cdot CO_2H$ rechts, NH_2 unten]

4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ *(S. 557)*. *B.* {Durch Oxydation von 4.6-Bis-acetamino-m-xylol .... (BOGERT, KROPFF, *Am. Soc.* **31**, 843)}; B., D. R. P. 236848; *C.* **1911 II**, 405).

3. ***Aminoderivate der Terephthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

Aminoterephthalsäure $C_8H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel *(S. 558)*. *B.* Durch Erwärmen von Trimellitsäure-amid-(2) mit Brom und Kalilauge (WEGSCHEIDER, PERNDANNER, AUSPITZER, *M.* 31, 1299). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 324—325° (korr.; Zers.) (W., P., AU.; W., FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 143). Färbt sich beim Trocknen im Trockenschrank gelbrot (W., P., AU.). — Über die bei der Methylierung von Aminoterephthalsäure bezw. ihren Methylderivaten entstehenden Produkten vgl. bei Methylaminoterephthalsäure und Dimethylaminoterephthalsäure bezw. deren Estern.

[Formel: CO_2H — Benzolring — $\cdot NH_2$ — CO_2H]

2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Amino-terephthal-4-methylestersäure $C_9H_9O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 559)*. *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von Aminoterephthalsäure mit Methyljodid in Methanol (WEGSCHEIDER, FALTIS, *M.* 33, 189). Neben wenig Aminoterephthalsäuredimethylester beim Erwärmen von Acetaminoterephthalsäure mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad (W., F., *M.* 33, 194). — Krystalle (aus Methanol). F: 217° (korr.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid die Verbindung $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N=C\cdot CH_3\\ CO\cdot O\end{matrix}$ (Syst. No. 4330) (W., F., *M.* 33, 200 Anm.).

Amino-terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 559)*. *B.* Zur Bildung aus Aminoterephthalsäure und Methanol in konz. Schwefelsäure vgl. WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 144. Durch Reduktion von Nitroterephthalsäure-dimethylester mt Zinn und 40%iger Salzsäure (W., F., B., H.) oder mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 12). Als Hauptprodukt neben 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) beim Behandeln von Acetaminoterephthalsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure (W., F., *M.* 33, 195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134° (K., WEI.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (W., F., B., H.). Fluorescenz im Quecksilberlicht: K., WEI. — Gibt mit überschüssigem siedendem Acetanhydrid Acetaminoterephthalsäure-dimethylester und wenig Diacetylaminoterephthalsäure-dimethylester (W., F., B., H.).

Methylaminoterephthalsäure $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen von [Methyl-acetyl-amino]-terephthalsäure-dimethylester mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Verseifen des Reaktionsproduktes mit methylalkoholischer Kalilauge (WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 158). Neben Dimethylaminoterephthalsäure aus Aminoterephthalsäure und 1,7 Mol Dimethylsulfat in Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat auf dem Wasserbad (W., F., B., H., *M.* 33, 154). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 273,5—274,5° (korr.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien fluorescieren grünlich blau (W., F., B., H.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 231. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,8\cdot 10^{-4}$ (W.). — $KC_9H_8O_4N+H_2O$. Schuppen. Das wasserfreie Salz ist gelb (W., H., *M.* 33, 224). — $Ag_2C_9H_7O_4N$. Hellgelbbrauner Niederschlag. Färbt sich beim Aufbewahren rasch dunkler (W., H.).

2-Methylamino-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Methylamino-terephthal-1-methylestersäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Methylaminoterephthalsäure-dimethylester mit etwas mehr als der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge bis zur neutralen Reaktion, neben 2-Methylamino-terephthalsäure-methylester-(4) und anderen Produkten (WEGSCHEIDER, HUPPERT, *M.* 33, 229). Durch Kochen von 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(1) mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (W., H., *M.* 33, 233). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 208,5—209,5° (korr.) (W., H.). Destilliert im Vakuum unzersetzt (W., H.). Ist weniger löslich als der isomere 2-Methylamino-terephthalsäure-methylester-(4) (W., H.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien fluorescieren grünstichig blau (W., H.; W., FALTIS, BLACK, H., *M.* 33, 161).

2-Methylamino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Methylamino-terephthal-4-methylestersäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Einschlußrohr auf 100° (WEGSCHEIDER, HUPPERT, *M.* 33, 234). Als Hauptprodukt neben wenig Dimethylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Methylaminoterephthalsäure in Methanol bei Zimmertemperatur (W., FALTIS, BLACK, H., *M.* 33, 161) oder in der Hitze (W., H., *M.* 33, 226). — Goldgelbe Nadeln (aus Methanol), Krystalle (aus Benzol). F: 186,5—187° (W., F., B., H.; W., H.). Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (W., H.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Methanol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (W., H.). Die Lösungen

in organischen Lösungsmitteln und in Alkalien fluorescieren grünstichig blau (W., F., B., H.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 232. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6 \cdot 10^{-6}$ (W.). — Wird durch Behandeln mit 2 Mol Kalilauge leicht zu Methylaminoterephthalsäure verseift (W., F., B., H.; W., H.).

Methylaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In geringerer Menge neben Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester beim Erwärmen von Aminoterephthalsäure-dimethylester mit der doppelten Gewichtsmenge Dimethylsulfat auf dem Wasserbad; Trennung vom Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester über das Nitrosoderivat (Kauffmann, Weissel, *A.* 393, 27; vgl. auch Wegscheider, Faltis, Black, Huppert, *M.* 33, 156). Aus [Methyl-acetyl-amino]-terephthalsäure-dimethylester durch Einw. von heißem Wasser (W., F., B., H., *M.* 33, 159, 165). In geringerer Menge neben 2-Methylamino-terephthalsäure-methylester-(4) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Methylaminoterephthalsäure bei Zimmertemperatur (W., F., B., H., *M.* 33, 161) oder in der Hitze (W., H., *M.* 33, 226). In besserer Ausbeute beim Erwärmen von Methylaminoterephthalsäure mit Methanol und konz. Schwefelsäure auf 100° (W., H., *M.* 33, 228). — Trikline Krystalle (aus Methanol, Alkohol oder Benzol) (W., H.). F: 89—90° (W., H.), 93° (K., Wei.). Fluoresciert blau (W., H.). Ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig (W., H.).

Dimethylaminoterephthalsäure $C_{10}H_{11}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Als Hauptprodukt aus Aminoterephthalsäure beim Erwärmen mit viel überschüssigem Dimethylsulfat und Bariumcarbonat in Wasser auf dem Wasserbad oder durch Kochen mit überschüssigem Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (Wegscheider, Faltis, Black, Huppert, *M.* 33, 152, 156, 166). — Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 281° (korr.; in einem auf 270° vorgewärmten Bad) (W., F., B., H.). Sublimiert beim Erhitzen unter geringer Zersetzung (W., F., B., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (W., F., B., H.), unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (W., B., *M.* 33, 214). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 232. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,5 \cdot 10^{-4}$ (W.). — $KC_{10}H_{10}O_4N + 2H_2O$. Krystalle (W., B., *M.* 33, 210). Gibt das Krystallwasser bei 100° teilweise, bei 132° völlig ab. Zersetzt sich bei 160° unter Braunfärbung. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$. Schwach gelblich (W., B.). Zersetzt sich bei 200°. Schwärzt sich beim Aufbewahren. — $Ag_2C_{10}H_9O_4N$. Weißer Niederschlag, der sich beim Aufbewahren in der Mutterlauge tiefblau, beim Trocknen schwarz färbt.

2-Dimethylamino-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Dimethylamino-terephthal-1-methylestersäure $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Als Hauptprodukt beim Verseifen von Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester mit siedender wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge (Wegscheider, Black, *M.* 33, 218). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 132—133°. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 233.

2-Dimethylamino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Dimethylamino-terephthal-4-methylestersäure $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das neutrale Silbersalz der Methylaminoterephthalsäure bei Zimmertemperatur oder auf das saure Kaliumsalz im Einschlußrohr bei 100° (Wegscheider, Huppert, *M.* 33, 231). Durch Einw. von Methyljodid auf das saure oder neutrale Silbersalz der Dimethylaminoterephthalsäure; beim Kochen des sauren Kaliumsalzes mit Methyljodid in Methanol (W., Black, *M.* 33, 215). Aus Dimethylaminoterephthalsäure als Hauptprodukt bei 2-tägiger Einw. von Methanol und konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur, in schlechterer Ausbeute beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (W., B., *M.* 33, 213; vgl. auch W., Faltis, B., H., *M.* 33, 166). In geringer Menge aus Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester beim Kochen mit verd. Methanol, beim Eindampfen der Lösung in schwefliger Säure oder durch Erwärmen mit verd. Salzsäure (W., B., *M.* 33, 220). — Trikline Krystalle (aus Methanol oder Benzol). F: 178—179° (W., H., *M.* 33, 231). Krystallographische Beschreibung: W., H., *M.* 33, 232. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (W., B., *M.* 33, 214). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 234.

Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{15}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylaminoterephthalsäure als Hauptprodukt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße Lösung in Methanol (Wegscheider, Faltis, Black, Huppert, *M.* 33, 166; vgl. W., B., *M.* 33, 213), bei Einw. von Methyljodid auf das saure Kaliumsalz in siedendem Methanol oder auf das neutrale Silbersalz (W., B., *M.* 33, 215). In geringer Menge neben 2-Dimethylamino-terephthalsäure-methylester-(4) bei 2-tägiger Einw. von Methanol und konz. Schwefelsäure auf Dimethylaminoterephthalsäure (W., B., *M.* 33, 214). Als Hauptprodukt neben Methylaminoterephthalsäure-dimethylester beim Erwärmen von Aminoterephthalsäuredimethylester mit der doppelten Gewichtsmenge Dimethylsulfat; Trennung vom Nebenprodukt durch Überführung des Methylaminoterephthalsäure-dimethylesters in seine Nitrosoverbindung (Kauffmann, Weissel, *A.* 393, 26; vgl. auch W., F.,

B., H., *M.* 33, 156). — Blaßgelbe Tafeln, gelbe Spieße (aus Methanol). F: 68—69° (W., F., B., H., *M.* 33, 167), 70,5° (K., Wei.). Krystallographische Beschreibung: W., F., B., H. Fluoresciert intensiv gelb (K., Wei.). Sehr leicht löslich in Benzol (W., F., B., H.), leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger löslich in Hexan und Äther; löslich in verd. Säuren (K., Wei.). Die Lösungen in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen fluorescieren violett bis blau, die übrigen Lösungen zeigen keine Fluorescenz (K., Wei., *A.* 393, 9, 28). — Über die Verseifung von Dimethylaminoterephthalsäure-dimethylester zu den beiden Monomethylestern vgl. bei diesen. Bleibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpetersäure (D: 1,52) in Acetanhydrid oder Schwefelsäure in der Kälte unverändert; bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_{10}N_4$ [Krystalle (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Eisessig, weniger löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Äther und Ligroin] (K., Wei.).

Acetaminoterephthalsäure $C_{10}H_9O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ *(S. 559)*. *B.* Durch Verseifen von 2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(1) mit einem mäßigen Überschuß siedender Kalilauge (Wegscheider, Faltis, *M.* 33, 204). Zur Bildung aus Aminoterephthalsäure und Acetanhydrid vgl. W., F., *M.* 33, 190. — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Krystallisiert aus Methanol in goldgelben Krystallen mit $1CH_4O$, die schon an der Luft teilweise verwittern (W., F.). Zersetzt sich bei 272° (korr.; in einem auf 256° vorgewärmten Bad); hierbei sublimiert ein gelbes Produkt, das sich oberhalb 300° dunkel färbt und bis 480° nicht schmilzt; bei langsamem Erhitzen tritt diese Umwandlung von ca. 255° an allmählich ein (W., F.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol (W., F.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 237. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,9\cdot10^{-4}$ (W.). — Wird durch siedende wäßrige Kalilauge nur schwer verseift (W., F.). Über die bei der Methylierung von Acetaminoterephthalsäure bezw. ihrer Methylderivate entstehenden Produkte vgl. bei 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4), Aminoterephthalsäure-dimethylester, bei den Estern der Acetaminoterephthalsäure und bei [Methyl-acetyl-amino]-terephthalsäure-dimethylester. Acetaminoterephthalsäure gibt beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid die Verbindung $HO_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{N=C\cdot CH_3}_{CO\cdot O}$ (Syst. No. 4330) (W., F.; vgl. Bogert, Wiggin, Sinclair, *Am. Soc.* 29, 86). — $Ag_2C_{10}H_7O_5N$. Gelbliches Pulver (W., F., *M.* 33, 202).

2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Acetamino-terephthal-1-methylestersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Methyljodid auf das neutrale Silbersalz der Acetaminoterephthalsäure, neben Acetaminoterephthalsäure-dimethylester, oder in geringer Menge bei 40-stdg. Kochen des sauren Kaliumsalzes mit Methyljodid (Wegscheider, Faltis, *M.* 33, 202). Durch Kochen von 2-Amino-terephthal-1-methylestersäure mit Acetanhydrid (W., F.). — Krystalle (aus Benzol). F: 254—255° (korr.; Zers.) (W., F.). Ist in Benzol weniger löslich als der isomere 2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4) (W., F.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 239. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,6\cdot10^{-4}$ (W.). — Wird durch siedende Kalilauge zu Acetaminoterephthalsäure verseift (W., F.).

2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Acetamino-terephthal-4-methylestersäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 559)*. *B.* {Durch Acetylieren des 2-Amino-terephthalsäure-methylesters-(4) (Cahn-Speyer, *M.* 28, 816)}; vgl. Wegscheider, Faltis, *M.* 33, 196). Als Hauptprodukt beim Erhitzen von Acetaminoterephthalsäure-dimethylester mit der berechneten Menge wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (W., F.). — Nadeln (aus Methanol). F: 207—208° (korr.; Zers.) (W., F.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 239. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $7,2\cdot10^{-4}$ (W.). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung tritt teilweise Abspaltung der Acetylgruppe ein (W., F.). Liefert bei längerem Erhitzen mit einem größeren Überschuß Acetanhydrid die Verbindung $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3\langle{}^{N=C\cdot CH_3}_{CO-O}$ (Syst. No. 4330) (W., F.).

Acetaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$ *(S. 559)*. *B.* {Durch Acetylierung des Aminoterephthalsäure-dimethylesters (Cahn-Speyer, *M.* 28, 816)}; vgl. Wegscheider, Faltis, Black, Huppert, *M.* 33, 145). Als Hauptprodukt neben 2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4) bei längerer Einw. von überschüssigem Methyljodid auf das neutrale Silbersalz der Acetaminoterephthalsäure bei Zimmertemperatur (W., F., *M.* 33, 202). — Krystalle (aus Benzol oder Methanol). F: 167° (korr.) (W., F., B., H.), 166° (Kauffmann, Weissel, *A.* 393, 13). Sublimiert bei 130° teilweise (W., F., B., H.). Die feste Substanz fluoresciert schwach blau (K., Wei.). Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig

löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Hexan (K., WEI.). Die Lösungen fluorescieren violett, die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt keine Fluorescenz (K., WEI.; vgl. dagegen W., F., B., H., *M.* 33, 146). — Liefert mit der berechneten Menge wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad hauptsächlich 2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4) (W., F., *M.* 33, 197). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° erhält man 5-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester und geringere Mengen 3(?)-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester (K., WEI.).

[Methyl-acetyl-amino]-terephthalsäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Methylaminoterephthalsäure mit Acetylchlorid (WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 163). — Krystalle (aus Eisessig). F: 216—216,5° (Zers.) (W., F., B., H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (W., F., B., H.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: W., *M.* 37, 239. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1 bei 25°: $1,4\cdot 10^{-3}$; Konstante der 2. Stufe k_2 bei 25°: $4,95\cdot 10^{-5}$ (W.). — Liefert bei wiederholtem Eindampfen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge Methylaminoterephthalsäure (W., F., B., H.).

[Methyl-acetyl-amino]-terephthalsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3\cdot CO\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetaminoterephthalsäure-dimethylester durch Einw. von Kalium und Methyljodid in siedendem Benzol (WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 159, 165). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). F: 78—80°. — Liefert bei Einw. von heißem Wasser Methylaminoterephthalsäure-dimethylester.

Diacetylaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{14}H_{15}O_6N = (CH_3\cdot CO)_2N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Acetaminoterephthalsäure-dimethylester oder, neben diesem, aus Aminoterephthalsäure-dimethylester beim Kochen mit Acetanhydrid (WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33, 146). — Trikline Tafeln (aus Methanol). F: 74—76°. — Wird durch siedendes Wasser zu Acetaminoterephthalsäure-dimethylester verseift. Einw. von wäßr. Alkali bei Zimmertemperatur: W., F., B., H.

[ω-Phenyl-thioureido]-terephthalsäure-dimethylester, N-Phenyl-N'-[2.5-bis-carbomethoxy-phenyl]-thioharnstoff $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Aminoterephthalsäure-dimethylester mit überschüssigem Phenylsenföl bis zur beginnenden Braunfärbung (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 25). — Nadeln (aus Aceton). F: 211°. Leicht löslich in Benzol und heißem Aceton, schwer in Alkohol und Äther.

Methylnitrosaminoterephthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3\cdot N(NO)\cdot C_6H_3\cdot(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Natriumnitrit auf Methylaminoterephthalsäure-dimethylester in verd. Salzsäure bei ca. 0° (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 27). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. — Wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin + Benzol teilweise zersetzt. Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure Methylaminoterephthalsäure-dimethylester zurück.

3(?)-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* In geringerer Menge neben 5-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester beim Nitrieren von Acetaminoterephthalsäure-dimethylester mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 15). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Krystalle (aus Alkohol). F: 128°.

5-Nitro-2-amino-terephthalsäure $C_8H_6O_6N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen von 5-Nitro-2-aminoterephthalsäure-dimethylester mit wäßr. Alkali (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 16). — Blaßgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 260° ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — Läßt sich in eine sehr beständige Diazoniumverbindung überführen, die mit β-Naphthol in alkal. Lösung zu einem dunkelvioletten Farbstoff kuppelt.

5-Nitro-2-amino-terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{10}O_6N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von 5-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester mit methylalkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 16). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, leicht in Pyridin. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür in methylalkoholischer Salzsäure 2.5-Diamino-terephthalsäure-dimethylester.

5-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{12}O_7N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben 3(?)-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester beim Nitrieren von Acetaminoterephthalsäure-dimethylester mit Salpeterschwefelsäure bei ca. 0° (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 13). — Blaßgelbe Prismen (aus

Alkohol). F: 142°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Tetrachloräthan, Pyridin, Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroin. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure 2-Amino-5-acetamino-terephthalsäure-dimethylester. Wird durch methylalkoholische Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu 5-Nitro-2-amino-terephthalsäure-dimethylester verseift.

2.5 - Diamino - terephthalsäure - dimethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5-Nitro-2-amino-terephthalsäure-dimethylester mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 17). Durch längeres Erhitzen von Succinylobernsteinsäure-dimethylester-diimid (Ergw. Bd. X, S. 434) auf den Schmelzpunkt unter Zutritt von Luft (LIEBERMANN, *A.* **404**, 291). — Orangerote fluorescierende Prismen (aus Alkohol). F: 185° (K., W.; L.). Sehr wenig löslich in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton und Isobutylalkohol, sehr leicht in Pyridin und Eisessig (K., W.). Fluorescenz der Lösungen: K., W. Die Salze sind farblos; ihre wäßr. Lösungen fluorescieren nicht (K., W.).

[Formel: $CO_2 \cdot CH_3$ / $\cdot NH_2$ / $H_2N \cdot$ / $CO_2 \cdot CH_3$]

2.5 - Diamino - terephthalsäure - diäthylester $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 560)*. *B.* Durch Erhitzen von Succinylobernsteinsäure-diäthylester-diimid (Ergw. Bd. X, S. 436) unter Luftzutritt bis zum Schmelzen (KAUFFMANN, *B.* **48**, 1268, 1271; LIEBERMANN, *A.* **404**, 291). — Absorptionsspektrum in Alkohol und in alkoh. Salzsäure: BRILL, *C.* **1917 I**, 168.

2.5-Bis-methylamino-terephthalsäure $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 313). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser). F: 295°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Die alkoh. Lösung ist orangegelb.

2.5 - Bis-methylamino-terephthalsäure-diäthylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (CH_3 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-methylimid (Ergw. Bd. X, S. 436) durch Kochen mit Jod in alkoh. Lösung oder durch Erhitzen unter Luftzutritt auf 120—125° (LIEBERMANN, *A.* **404**, 307). — Orangerote Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2.5-Bis-äthylamino-terephthalsäure $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 313). — Fast farblose Krystalle (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Amylalkohol mit orangegelber, in heißem Nitrobenzol mit roter Farbe. — $BaC_{12}H_{14}O_4N_2$. Grün. — Mercuri- und Cadmiumsalz sind farblos.

2.5 - Bis - äthylamino - terephthalsäure - monoäthylester $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Verseifung mit 1 Mol siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 315). — Rote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 179°. Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol mit roter Farbe.

2.5 - Bis - äthylamino - terephthalsäure - diäthylester $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Succinylobernsteinsäure-diäthylester-bis-äthylimid (Ergw. Bd. X, S. 436) mit Jod in Alkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 307). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol mit orangeroter Farbe.

2.5-Dianilino-terephthalsäure $C_{20}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (S. 642) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge oder durch Kochen des Monoäthylesters (s. u.) mit konz. Sodalösung (LIEBERMANN, *A.* **404**, 308, 315). Durch Reduktion von x-Oxy-2.5-dianilino-terephthalsäure (S. 644) mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (L., *A.* **404**, 310). — Tiefviolette, metallisch glänzende Stäbchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton mit orangegelber Farbe, etwas leichter in Eisessig und Amylalkohol, ziemlich leicht in heißem Nitrobenzol mit roter Farbe. — $K_2C_{20}H_{14}O_4N_2$. Gelbgrüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $BaC_{20}H_{14}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Nadeln.

2.5-Dianilino-terephthalsäure-dimethylester $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Bis-phenylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 280) mit Jod in Alkohol oder Amylalkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 301 Anm.). — Tief orangefarbene Nadeln. F: 163°.

2.5 - Dianilino - terephthalsäure - monoäthylester $C_{22}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verseifung des Diäthylesters (S. 642) mit 1 Mol siedender wäßrig-

alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 314). — Rote Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 258°. Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch konzentrierte siedende Sodalösung zur Dicarbonsäure verseift. Gibt intensiv gefärbte Salze, die mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser meist schwer löslich sind. — $Ba(C_{22}H_{15}O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

2.5-Dianilino-terephthalsäure-diäthylester $C_{24}H_{24}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) und Anilin beim Kochen in Alkohol + Eisessig unter Luftzutritt (LIEBERMANN, *A.* **404**, 300). Durch Oxydation von 2.5-Bis-phenylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 280) mit Jod in siedendem Alkohol oder durch Luft bei Schmelztemperatur (L.). — Rote Prismen. F: 143°. Bei raschem Abkühlen der heiß gesättigten Lösung in Amylalkohol oder bei langsamem Abkühlen einer heiß gesättigten Benzol-Lösung krystallisiert der 2.5-Dianilino-terephthalsäure-diäthylester in Form von orangegelben Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt, die sehr schnell in die rote Form übergehen. In ziemlich haltbarem Zustand erhält man die orangegelbe Form beim Eingießen von Lösungen in Eisessig, Pyridin oder Aceton in Eiswasser; sie geht bei längerem Erhitzen auf 110° oder in Berührung mit Alkohol momentan in die rote Form über. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind je nach der Konzentration orangegelb bis orangerot. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Benzol + Äther in der Siedehitze 2.5-Dianilino-1.4-bis-[α-oxy-benzhydryl]-benzol (S. 335).

2.5-Di-o-toluidino-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{28}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-o-tolylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 387) mit Jod in siedendem Alkohol oder Amylalkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 303). — Rote Nadeln. F: 181°.

2.5-Di-p-toluidino-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{28}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2 C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-p-tolylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 432) mit Jod in siedendem Alkohol oder Amylalkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 303). — Rote Nadeln. F: 187°.

2.5-Bis-α-naphthylamino-terephthalsäure $C_{28}H_{20}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 311). — Blaue Krystalle (aus Nitrobenzol).

2.5-Bis-α-naphthylamino-terephthalsäure-diäthylester $C_{32}H_{28}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-α-naphthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 528) mit Jod in siedendem Alkohol oder Amylalkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 303). — Orangerote Nadeln. F: 230°. Fällt beim Eingießen der 50° heißen Lösung in Phenol in kaltes Wasser in Form eines tief violetten Niederschlages aus. Die violette Form geht bei Befeuchten mit Alkohol oder langsamer beim Erhitzen auf 105° in die rote Form über. Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit orangegelber bis roter Farbe.

2.5-Bis-β-naphthylamino-terephthalsäure $C_{28}H_{20}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 311). — Blauviolette Nadeln. — $Na_2C_{28}H_{18}O_4N_2 + 4H_2O$. Gelbgrüne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.5-Bis-β-naphthylamino-terephthalsäure-diäthylester $C_{32}H_{28}O_4N_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-β-naphthylimino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (Ergw. Bd. XI/XII, S. 541) mit Jod in siedendem Amylalkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 304). — Krystallisiert aus Amylalkohol bei langsamem Abkühlen in orangeroten, bei schnellem Abkühlen in gelben Nadeln. Beide Formen schmelzen bei 182°. Die gelbe Modifikation geht bei 140° allmählich in die orangerote über. Beide Formen sind schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton mit orangegelber Farbe, leicht in Eisessig und Benzol mit roter Farbe.

2.5-Di-o-anisidino-terephthalsäure $C_{22}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 312). — Violettblaue Prismen (aus Amylalkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Amylalkohol mit tief braungelber Farbe.

2.5-Di-o-anisidino-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{28}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-[2-methoxy-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (S. 118) mit Jod in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 305). — Orangebraune Nadeln. F: 170°.

2.5-Di-p-anisidino-terephthalsäure $C_{22}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (S. 643) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge

(LIEBERMANN, *A.* 404, 312). — Violettblaue Prismen (aus Amylalkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Amylalkohol mit tief braungelber Farbe.

2.5-Di-p-anisidino-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{28}O_6N_2$ = $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.5-Bis-[4-methoxy-phenylimino]-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)-diäthylester (S. 178) mit Jod in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 404, 305). — Orangerote Nadeln. F: 171°.

2-Amino-5-acetamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_5N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-acetamino-terephthalsäure-dimethylester mit Zinkstaub in Essigsäure (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 18). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester und Hexan. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W., *A.* 393, 4, 19.

2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{14}H_{16}O_6N_2$ = $(CH_3\cdot CO\cdot NH)_2\cdot C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen der Monoacetylverbindung (s. den vorangehenden Artikel) mit Acetanhydrid (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 19). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 284°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W., *A.* 393, 4, 19.

5-Acetamino-2-benzamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{19}H_{18}O_6N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NH\cdot CO\cdot CH_3)(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Amino-5-acetamino-terephthalsäure-dimethylester und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 19). — Hellgelbe Krystalle. F: 248°. Löslich in Chloroform und Pyridin, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösungen fluorescieren stark blau.

2.5-Bis-benzamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{24}H_{20}O_6N_2$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid auf 2.5-Diamino-terephthalsäure-dimethylester in Pyridin (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* 393, 18). — Schwach grünlichgelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 268°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sonst sehr wenig löslich. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W.

2.5-Bis-benzoylanilino-terephthalsäure $C_{34}H_{24}O_6N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2\cdot C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.5-Dianilino-terephthalsäure mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *A.* 404, 309). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — $BaC_{34}H_{22}O_6N_2$. Hellbraun.

2.5-Bis-benzoylanilino-terephthalsäure-diäthylester $C_{38}H_{32}O_6N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_6H_5)]_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2.5-Dianilino-terephthalsäure-diäthylester mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *A.* 404, 302). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 235°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, leicht in Benzol.

2.5-Bis-[β-naphthyl-benzoyl-amino]-terephthalsäure-diäthylester $C_{46}H_{36}O_6N_2$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot N(C_{10}H_7)]_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 275° (LIEBERMANN, *A.* 404, 305). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig mit gelber Farbe.

2.5-Bis-[2-amino-anilino]-terephthalsäure $C_{20}H_{18}O_4N_4$ = $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* 404, 312). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Hellbraungelbes Pulver. Schwer löslich mit brauner Farbe in Aceton, Alkohol und Amylalkohol. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert rot. — Cuprisalz, Ferrosalz und Ferrisalz sind blau, die meisten anderen Salze grün bis braungrün.

2.5-Bis-[2-amino-anilino]-terephthalsäure-diäthylester $C_{24}H_{26}O_4N_4$ = $(H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit o-Phenylendiamin in Alkohol + Eisessig unter Luftzutritt (LIEBERMANN, *A.* 404, 305). — Krystallisiert aus Xylol oder Amylalkohol + Alkohol bei langsamem Abkühlen in orangegelben Nadeln, bei raschem Abkühlen in rotvioletten Krystallen. Beide Formen schmelzen bei 232°. Die violette Form geht bei 110° in die orangefarbene über. Eine warme Lösung von 2.5-Bis-[2-amino-anilino]-terephthalsäure-diäthylester in Phenol scheidet beim Eingießen in kaltes Wasser die violette Form ab; diese geht beim Erwärmen in der Mutterlauge auf 80° in die orangefarbene Modifikation über. Beide Formen sind schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in heißem Amylalkohol, leicht in Pyridin, heißem Aceton und heißem Benzol. Die Lösung in Phenol ist violettrot, die übrigen Lösungen sind orangerot und fluorescieren.

2.5 - Bis - [2 - amino - 4 - methyl - anilino] - terephthalsäure $C_{22}H_{22}O_4N_4 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH]_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters mit siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 312). — Braungelbes Pulver. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert rot.

2.5-Bis-[2-amino-4-methyl-anilino]-terephthalsäure-diäthylester $C_{26}H_{30}O_4N_4 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH]_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Succinylobernsteinsäure-diäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit 3.4-Diamino-toluol in Alkohol + Eisessig unter Luftzutritt (LIEBERMANN, *A.* **404**, 306). — Krystallisiert aus Xylol oder Amylalkohol bei langsamem Abkühlen in orangeroten, bei raschem Abkühlen in blauvioletten Nadeln. Bei 150° geht die violette Form in die orangerote über. Die Lösung der orangeroten Modifikation in salzsäurehaltigem Alkohol scheidet beim Eingießen in verd. Natriumacetat-Lösung die violette Form ab; diese erhält man auch bei Zusatz von Wasser zu Lösungen in Aceton oder Pyridin. Die violette Form geht beim Befeuchten mit Alkohol in die orangerote über. Beide Formen schmelzen bei 230° und zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

2.5 - Bis - phenylnitrosamino - terephthalsäure $C_{20}H_{14}O_6N_4 = [C_6H_5 \cdot N(NO)]_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Aus 2.5-Dianilino-terephthalsäure durch Einw. von salpetriger Säure in der Kälte (LIEBERMANN, *A.* **404**, 309). — Fast farbloser Niederschlag (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton). Färbt sich bei 100—150° rot, bei weiterem Erhitzen dunkel. Ist im verschlossenen Gefäß längere Zeit haltbar. Löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in Aceton mit brauner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig 2.5-Dianilino-terephthalsäure zurück; bei längerem Kochen mit Benzol erhält man x-Oxy-2.5-dianilino-terephthalsäure (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau. — Liefert farblose Metallsalze.

x-Oxy-2.5-dianilino-terephthalsäure $C_{20}H_{16}O_5N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H(OH)(CO_2H)_2$ oder $(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch längeres Kochen von 2.5-Bis-phenylnitrosamino-terephthalsäure mit Benzol (LIEBERMANN, *A.* **404**, 310). — Rotbraune Nadeln (aus Xylol). F: 285°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Chloroform mit braunroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.5-Dianilino-terephthalsäure. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau. — $BaC_{20}H_{14}O_5N_2$. Braungrün.

2.6-Diamino-terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2.6-Bis-acetamino-terephthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 23). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, ziemlich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Essigester, schwer in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Löst sich in verd. Salzsäure mit gelblicher Farbe und blauer Fluorescenz; die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos und fluoresciert nicht. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W.

$CO_2 \cdot CH_3$
$H_2N \cdot$ ⬡ $\cdot NH_2$
$CO_2 \cdot CH_3$

2.6-Bis-acetamino-terephthalsäure $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$. *B.* Durch Oxydation von 3.5-Bis-acetamino-4-methyl-benzoesäure mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat auf dem Wasserbad (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 22). — Niederschlag. Färbt sich beim Trocknen gelblich. Schmilzt oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas leichter in Alkohol und Eisessig mit kräftiger violetter Fluorescenz. — Geht beim Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure in 2.6-Diamino-terephthalsäure-dimethylester über.

2.6 - Bis - acetamino - terephthalsäure - dimethylester $C_{14}H_{16}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Diamino-terephthalsäure-dimethylester mit Acetanhydrid (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 24). — Fast farblose Krystalle. F: 204°. Leicht löslich in Chloroform und Pyridin, weniger in den übrigen Lösungsmitteln. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W.

2.6 - Bis - benzamino - terephthalsäure - dimethylester $C_{24}H_{20}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.6-Diamino-terephthalsäure-dimethylester und Benzoylchlorid in Pyridin (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 24). — Fast farblose Krystalle. F: 248°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Pyridin. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W.

2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. *Aminoderivate der Phenylmalonsäure* $C_9H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$.

4.6-Dinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{19}O_8N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ *(S. 5'0)*. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit Anilin und Natriumacetat in Alkohol (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 93). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 118°.

4.6-Dinitro-3-p-anisidino-phenylmalonsäure-diäthylester $C_{20}H_{21}O_9N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester mit p-Anisidin und Natriumacetat in Alkohol (BORSCHE, BAHR, *A.* **402**, 94). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

2. *Aminoderivate der 4-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3)* $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

6-Amino-4-methyl-isophthalsäure $C_9H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure mit siedender verdünnter Schwefelsäure (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 579). — Nadeln (aus Wasser). F: 305—308° (korr.). Löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Ligroin, Chloroform, Äther, Essigester und Benzol. — $C_9H_9O_4N + HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure). F: 196—197° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kalter konzentrierter Salzsäure.

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H, H_2N, CO_2H, CH_3]

6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer siedenden Suspension von 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure in absol. Methanol mit Chlorwasserstoff (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 580). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 150° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle.

6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester $C_{13}H_{17}O_4N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure in siedendem absolutem Alkohol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 580). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103,5° (korr.). Leicht löslich in Ligroin, Chloroform, Äther, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin, unlöslich in Wasser.

6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *B.* Aus 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure und Acetanhydrid (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 580). Als Hauptprodukt bei der Oxydation von Acetpseudocumidid mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 95—100° (BO., BE., *Am. Soc.* **36**, 577). — Nadeln (aus Wasser oder 50%iger Essigsäure). Sintert bei ca. 250—255°; F: 278—280° (korr; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform, Äther und Benzol. — Gibt bei der Destillation mit Natronkalk m-Toluidin. Bei Einw. von Dimethylsulfat auf die warme Lösung in Natriumdicarbonat-Lösung erhält man 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester, beim Sättigen der siedenden Suspension in absol. Methanol mit Chlorwasserstoff 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester und geringe Mengen alkalilösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 217° (unkorr.). 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid die Verbindung

$$HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) \langle {CO-O \atop N=C \cdot CH_3} \rangle$$ (Syst. No. 4330).

6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure und Dimethylsulfat in warmer Natriumdicarbonat-Lösung (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 579). Durch Acetylieren von 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester (BO., BE.). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 138° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Essigester, Benzol und Pyridin, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

6-Acetamino-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester $C_{15}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eindampfen einer Lösung von 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester in überschüssigem Acetanhydrid (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* **36**, 579). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 116,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Benzol und Pyridin, löslich in Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

6 - Acetamino - 4 - methyl - isophthalsäure - amid - (1) $C_{11}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)(CO \cdot NH_2)$. *B.* Durch Erwärmen der Verbindung

$HO_2C \cdot C_6H_2(CH_3) <^{CO \cdot O}_{N = C \cdot CH_3}$ (Syst. No. 4330) mit konz. Ammoniak (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* 36, 581). — Fast farblose Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 303—305° (korr.). Löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Chloroform, Äther und Benzol.

6 - [ω - Phenyl - ureido] - 4 - methyl - isophthalsäure - dimethylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-dimethylester mit Phenylisocyanat in Benzol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* 36, 583). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Pyridin, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. — Bleibt bei mehrstündigem Kochen mit verd. Salzsäure unverändert.

6-[ω-Phenyl-ureido]-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester $C_{20}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 6-Amino-4-methyl-isophthalsäure-diäthylester mit Phenylisocyanat in Benzol (BOGERT, BENDER, *Am. Soc.* 36, 583). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Aceton, Benzol und Pyridin, schwer in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff.

3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$.

Aminoderivate der β-Phenyl-isobernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

α-Amino-β-phenyl-isobernsteinsäure, α-Amino-benzylmalonsäure $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Behandeln von Benzylbrommalonsäure mit methylalkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (LUTZ, Ж. 41, 1524; *C.* 1910 I, 907). — Krystallisiert mit 1 H_2O. Leicht löslich in Wasser und heißem Methanol, schwer in Äther. — Spaltet beim Erhitzen auf 120—125° Kohlensäure ab unter Bildung von α-Amino-β-phenyl-propionsäure. — Ammoniumsalz. F: 264—265°. — $AgC_{10}H_{10}O_4N$.

α-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure, α-Anilino-benzylmalonsäure $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Diäthylesters (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 36, 1739). — Nadeln. F: 170—173°. — Spaltet bei 190—200° Kohlendioxyd ab unter Bildung von α-Anilino-β-phenyl-propionsäure und anderen Produkten; beim Erhitzen der alkoh. Lösung erhält man α-Anilino-β-phenyl-propionsäure in besserer Ausbeute. — $K_2C_{16}H_{13}O_4N$. Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei längerem Erhitzen auf 295—300° zu einem gelben Öl. — $Ag_2C_{16}H_{13}O_4N$. Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen.

α-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure-diäthylester, α-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{20}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen der Natriumverbindung des Anilinomalonsäure-diäthylesters mit Benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 36, 1738). — Schweres gelbes Öl. Kp_{50}: 257—260° (unter teilweiser Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat und Thioharnstoff in Alkohol 5-Anilino-5-benzyl-2-thio-barbitursäure.

α-[2-Carboxy-benzamino]-β-phenyl-isobernsteinsäure, α-[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure $C_{18}H_{15}O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$ *(S. 562)*. Liefert beim Erhitzen auf 160—170° α-Phthalimido-hydrozimtsäure (Syst. No. 3214) (PFAEHLER, *B.* 46, 1701).

α-Anilino-β-[4-nitro-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Nitro-α-anilino-benzylmalonsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)(CO_2H)_2$. *B.* Neben 2-[4-Nitro-benzyl]-indoxyl beim Erwärmen der Natriumverbindung des Anilinomalonsäure-diäthylesters mit 4-Nitro-benzylchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad und Verseifen des erhaltenen Diäthylesters mit heißer wäßrig-alkoholischer Kalilauge (JOHNSON, SHEPARD, *Am. Soc.* 35, 1006). — Kastanienbraune Prismen (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 205 bis 210°, bei raschem Erhitzen bei 215° zu einem roten Öl. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

c) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{10}H_8O_4$.

1. *Aminoderivate der α-Phenyl-äthylen-α.β-dicarbonsäure* $C_{10}H_8O_4$ = $C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$.

α-[2-Methylamino-phenyl]-äthylen-α.β-dicarbonsäure, 2-Methylamino-β-carboxy-zimtsäure $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 1-Methyl-isatin mit Malonsäure in Eisessig auf 100° (Borsche, Jacobs, *B.* 47, 361; Aeschlimann, *Soc.* 1926, 2908). — Krystalle (aus Wasser). F: 163—164° (B., J.). — Verhalten bei längerem Erhitzen auf 125°: B., J. Liefert bei längerem Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure den Monomethylester (s. u.) (B., J.).

Monomethylester $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3):CH \cdot CO_2H$ oder $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (Borsche, Jacobs, *B.* 47, 361). — Krystalle (aus Äther). F: 131—132°.

2. *Aminoderivate der Benzalmalonsäure* $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH:C(CO_2H)_2$.

3-Amino-benzalmalonsäure-mononitril, 3-Amino-α-cyan-zimtsäure $C_{10}H_8O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril mit verd. Schwefelsäure (Kauffmann, *B.* 49, 1332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). Löst sich in Sodalösung mit gelber Farbe.

3-Amino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril, 3-Amino-α-cyan-zimtsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzalmalonsäure-äthylester-nitril mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbad (Kauffmann, *B.* 49, 1331). Durch Behandeln von 3-Amino-benzalmalonsäure-mononitril mit alkoh. Salzsäure (K.). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 102°. Schwer löslich in Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Äther, ziemlich leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln; löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Fluorescenz der Lösungen und der festen Substanz: K. — Einw. von Natronlauge: K. Wird durch siedende verdünnte Schwefelsäure zu 3-Amino-benzalmalonsäure-mononitril verseift. — Hydrochlorid. Krystalle.

3-Acetamino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril und Acetanhydrid (Kauffmann, *B.* 49, 1331). — Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). F: 143°.

4-Dimethylamino-benzalmalonsäure-dinitril $C_{12}H_{11}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN)_2$ *(S. 563)*. Fluorescenz der festen Substanz: Kauffmann, *B.* 50, 1618.

d) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 568)*. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in verd. Natronlauge ein rotbraunes, in heißem Wasser wenig lösliches Pulver (Reitzenstein, *J. pr.* [2] 82, 263). Kondensiert sich mit 2 Mol 2-Chlor-3-oxo-indolenin (Isatin-α-chlorid) in Benzol bei 70° zu einem braungelben Produkt, das aus seiner Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser als grünstichig gelber Niederschlag ausgefällt wird und dem vielleicht die Formel $\left[\begin{matrix} CO—C=N \\ C_6H_4 \cdot N \cdot CO \end{matrix} \rangle C_6H_3 - \right]_2$ zukommt (BASF, D. R. P. 287373; *C.* 1915 II, 933; *Frdl.* 12, 261). Liefert beim Kochen mit ca. $^1/_2$ Mol Isatin-anil-(2) und Natriumacetat in Alkohol einen dunkelbraunen Küpenfarbstoff, vielleicht das Natriumsalz der Verbindung $\begin{matrix} CO—C=N \\ C_6H_4 \cdot N \cdot CO \end{matrix} \rangle C_6H_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$ (BASF, D. R. P. 288055; *C.* 1915 II, 1225; *Frdl.* 12, 263).

[Formel: HO_2C, CO_2H; $H_2N \cdot C_6H_3—C_6H_3 \cdot NH_2$]

4.4'-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-benzidin-dicarbonsäure-(3.3') $C_{42}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot$

$C_6H_3(CO_2H)-]_2$. *B.* Durch Oxydation von 1-[2-Carboxy-anilino]-anthrachinon mit Braunstein und konz. Schwefelsäure bei 13° (BRASS, *B.* **46**, 2911; D. R. P. 268646; *C.* **1914 I**, 316; *Frdl.* **11**, 679). — Violettrote Nadeln (aus Chinolin). F: ca. 360°. Leicht löslich in Chinolin in der Kälte mit dunkelvioletter, in der Hitze mit dunkelroter Farbe, schwer löslich in heißem Nitrobenzol mit kirschroter, in kaltem Anilin mit intensiv violetter Farbe, unlöslich in Alkohol, Benzol, Xylol und kaltem Nitrobenzol. Die krystallisierte Verbindung löst sich in Alkali mit brauner Farbe; die Lösung der fein verteilten Substanz in Alkali ist grün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° bis 110° Bis-[5.6-phthalyl-acridonyl-(2)] (Syst. No. 3633).

4-Amino-4'-[3-nitro-benzamino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3'), N-[3-Nitro-benzoyl]-benzidin-dicarbonsäure-(3.3') $C_{21}H_{15}O_7N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') und 1 Mol 3-Nitro-benzoylchlorid bei Zimmertemperatur (BAYER & Co. D. R. P. 278422; *C.* **1914 II**, 967; *Frdl.* **12**, 339). — Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkalien. Fällt aus alkoh. Lösung auf Zusatz von Säure wieder aus. — Gibt eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Diazoniumverbindung.

2. Aminoderivat der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 570*). Das Dinatriumsalz liefert beim Erhitzen mit krystallisiertem Natriumsulfid und Schwefel zum Sieden 4.4'-Diamino-benzophenon-dicarbonsäure-(3.3') (BASF, D. R. P. 289108; *C.* **1916 I**, 196; *Frdl.* **12**, 207).

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH_2$]

3. Aminoderivat der Dibenzylmalonsäure $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$.

2.2'-Diamino-dibenzylmalonsäure-diäthylester, Bis-[2-amino-benzyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{26}O_4N_2 = (H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure bei 0° (LEUCHS, v. KATINSZKY, *B.* **55**, 712, 714; vgl. dazu auch RADULESCU, *B.* **44**, 1024; *C.* **1912 II**, 1365). — Amorphe Flocken (L., v. K.). Löslich in Chloroform (L., v. K.). — Geht beim Umkrystallisieren in Bis-dihydrocarbostyril-spiran-(3.3') $\begin{matrix} C_6H_4\cdot CH_2 & & CH_2\cdot C_6H_4 \\ | & >C< & | \\ HN - CO & & CO - NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3596) über (L., v. K.).

e) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-30}O_4$.

α.α'-Bis-[2-amino-benzal]-p-phenylendiessigsäure $C_{24}H_{20}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.α'-Bis-[2-nitro-benzal]-p-phenylendiessigsäure mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak (WEITZENBÖCK, KLINGLER, *M.* **39**, 319). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 276° (Zers.). Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig. — Liefert bei Diazotieren, folgendem Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupferpulver auf 60° und Sublimation des entstandenen Gemisches von 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen-dicarbonsäure und 3.4;5.6-Dibenzo-phenanthren-dicarbonsäure bei 180—240° und 12—20 mm Druck 1.2;5.6-Dibenzo-anthracen und 3.4;5.6-Dibenzo-phenanthren.

3. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

4.4'-Diamino-diphenyl-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6'), Benzidin-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6') $C_{16}H_{12}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5') mit Zinn und rauchender Salzsäure (MEYER, WESCHE, *B.* **50**, 447). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser), gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 300°. Bei langsamem Erhitzen tritt zwischen 250—300° Gasentwicklung ein; F: ca. 400° (nach vorheriger Dunkelfärbung). Leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen in Wasser, Alkohol, Essigsäure, verd. Salzsäure und Ammoniak fluorescieren stark grün; vielleicht beruht die Fluorescenz auf der Gegenwart geringer Verunreinigungen.

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_2(CO_2H)_2\cdot C_6H_2(CO_2H)_2\cdot NH_2$]

L. Amino-oxy-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. *Aminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3-Amino-2-oxy-benzoesäure.

3-Amino-2-oxy-benzoesäure, 3-Amino-salicylsäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 577)*. Verwendung zur Darstellung eines Pyrazolonfarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 229179; *C.* **1911** I, 181; *Frdl.* **10**, 840. — $Fe(C_7H_6O_3N)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle, die am Licht etwas bräunlich werden (CLAASZ, D. R. P. 279865; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 664).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot OH$, $\cdot NH_2$)

S. 577, Zeile 24 v. o. statt „C. **1909**" *lies „C.* **1905**".

3-Amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Bariumsalz der 3-Nitro-2-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in heißer alkalischer Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 224). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 82°. Sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, Äther und Essigester, ziemlich leicht in Benzol.

3-Amino-salicylsäurenitril, 6-Amino-2-cyan-phenol[1]) $C_7H_6ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 3-Nitro-2-oxy-benzonitril durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (COUSIN, VOLMAR, *C.* **1915** I, 669; *C. r.* **159**, 331). — Sehr lichtempfindliche Prismen. F: 145° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_7H_6ON_2 + HCl$. Lichtempfindliche Blättchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

3-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Prismatische Nadeln mit 0,5 H_2O (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung erweicht bei 118° und schmilzt bei 124—125°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 137—138° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 225). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung und nachfolgenden Verseifung mit Salzsäure 4-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure (Nebenprodukt) und annähernd gleiche Mengen 5-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure und 6-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure als Hauptprodukte.

4-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung und nachfolgenden Verseifung mit Salzsäure als Nebenprodukt, neben annähernd gleichen Mengen 5-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure und 6-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 226). — Braungelbe prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 192—193°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 220° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 226).

5-Nitro-3-amino-salicylsäure $C_7H_6O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 579)*. *B.* Aus 3.5-Dinitro-salicylsäure durch Reduktion mit Ammoniumsulfid in Ammoniak auf dem Wasserbad (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 540). — Scharlachrote Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 234° (Zers.) bei schnellem Erhitzen (M., F., B.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser (M., F., B.). — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 232827; *C.* **1911** I, 1092; *Frdl.* **10**, 841. — Löslich in Ammoniak mit tiefroter, in Salzsäure mit gelbbrauner Farbe (M., F., B.).

5-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 4-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure. — Rotbraune Nadeln mit 1 H_2O

[1]) Von COUSIN, VOLMAR irrtümlich als 3-Amino-2-cyan-phenol formuliert.

(aus Wasser). Zersetzt sich bei 224—225° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 226). Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Benzol. — Liefert beim Diazotieren, Verkochen und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure.

5-Nitro-3-acetamino-salicylsäure $C_9H_8O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure und Acetanhydrid (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 541). — Ockerfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 249°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

5-Nitro-3-acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 245° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 226). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

6-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* s. bei 4-Nitro-3-amino-2-methoxy-benzoesäure. — Braune Prismen (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 250—251° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 226). Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Wasser. — Liefert beim Diazotieren und Verkochen 6-Nitro-2-methoxy-benzoesäure.

4-Amino-2-oxy-benzoesäure.

4-Amino-salicylsäurenitril, 5-Amino-2-cyan-phenol $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-salicylsäurenitril oder 6-Nitro-indoxazen-carbonsäure-(3)-methylester $O_2N\cdot C_6H_3<\frac{C(CO_2\cdot CH_3)}{O}\gg N$ (Syst. No. 4308) durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHE, *A.* 390, 16, 17). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester + Benzol). F: 182°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Essigester, fast unlöslich in Äther und Benzol.

CN; ·OH; NH_2

4-Benzamino-2-benzoyloxy-benzonitril $C_{21}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$. *B.* Aus 4-Amino-salicylsäurenitril und Benzoylchlorid in Pyridin (BORSCHE, *A.* 390, 17). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 198—199°.

4-Amino-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure $C_9H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure durch Verseifen mit verd. Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 237395; *C.* 1911 II, 498; *Frdl.* 10, 471). — Überführung in ein Thionaphthenderivat: K. & Co.

4-Acetamino-2-methylsulfon-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_2\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methylmercapto-toluol durch Oxydation mit siedender Permanganat-Lösung (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* 45, 1508 Anm.). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 260—261°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

4-Acetamino-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[5-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-acetamino-benzoesäure durch aufeinanderfolgende Diazotierung, Überführung in den Xanthogensäureester und Umsetzung des Xanthogenats mit Chloressigsäure in heißer alkalischer Lösung (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 463; KALLE & Co., D. R. P. 232277, 237395, 239089; *C.* 1911 I, 1019; II, 498, 1290; *Frdl.* 10, 468, 471, 483). — Nadeln (aus Wasser). F: 249° (Zers.) (L.; K. & Co.). — Bei der Einw. von Natriumhydroxyd und wenig Wasser bei 170° entsteht 6-Amino-3-oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (K. & Co., D. R. P. 237395). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 221530, 224205; *C.* 1910 I, 1856; II, 612; *Frdl.* 10, 515, 521; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1338, 1340, 1341.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure, 5-Amino-salicylsäure $C_7H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 579). *B.* Aus 3-nitro-benzoesaurem Natrium durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff und NaSH bei 25° und nachfolgende Umlagerung der hierbei entstehenden 3-Hydroxylamino-benzoesäure durch Eindampfen mit Salzsäure (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* 71, 444). — Krystalle (aus Wasser). F: 283° (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 537). — Bei der Einw. von p-Nitro-benzylbromid auf das Natriumsalz der 5-Amino-salicylsäure in verd. Alkohol entsteht eine bei 201° schmelzende Verbindung (LYONS, REID, *Am. Soc.* 39, 1738). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 275835; *C.* 1914 II, 281; *Frdl.* 12, 326. — $2C_7H_7O_3N + 2HCl + SnCl_4$. Braune Prismen. F: 128° (DRUCE, *Chem. N.* 119, 74). Löslich in Wasser. — $PbC_7H_5O_3N$. Amorph, sehr wenig löslich (OECHSNER DE CONINCK, GÉRARD, *C. r.* 160, 628).

CO_2H; ·OH; H_2N·

5-Amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ *(S. 580)*. *B.* Aus 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in alkal. Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 229). — Prismen (aus Wasser). F: 153—154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in Essigester fluoresciert blau. — Färbt sich an der Luft braun. — $2C_8H_9O_3N + H_2SO_4$. Platten (aus 50%igem Alkohol). Zersetzt sich bei 242°. — $2C_8H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol).

4-Amino-2-carboxy-phenoxyessigsäure, 5-Amino-salicylsäure-O-essigsäure $C_9H_9O_5N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-carboxy-phenoxyessigsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2214). — Bräunliche Tafeln mit $1H_2O$. Zersetzt sich langsam beim Erhitzen; ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Sehr wenig löslich. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine schwach rotbraune Färbung.

4-Amino-2-carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester, 5-Amino-salicylsäureäthylester-O-essigsäureäthylester $C_{13}H_{17}O_5N = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 4-Amino-2-carboxy-phenoxyessigsäure durch Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2214). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 74—76° (korr.). Schwer löslich in Ligroin und Äther. — Das Hydrochlorid gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine gelbbraune Färbung, die in Rotbraun übergeht. — $C_{13}H_{17}O_5N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 140°, wird bei 146° durchsichtig und ist bei 156—157° vollständig geschmolzen.

4-Amino-2-carbäthoxy-phenoxyessigsäureamid, 5-Amino-salicylsäureäthylester-O-essigsäureamid $C_{11}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-carbäthoxy-phenoxyessigsäureäthylester durch Einw. von konz. Ammoniak (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2427). — Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136° (korr.). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser.

5-Amino-salicylsäureamid $C_7H_8O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäuremethylester durch Erhitzen mit konz. Ammoniak im Autoklaven auf 110° (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **39**, 2420). Durch Elektrolyse von 3-Nitro-benzamid in konz. Schwefelsäure (J., H., *Am. Soc.* **39**, 2419). — Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). F: 194—197° (Zers.). Löslich in Aceton, leicht löslich in der Hitze, schwer löslich in der Kälte in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Benzol. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine braune Färbung.

5-Amino-salicylsäurenitril, 4-Amino-2-cyan-phenol[1]) $C_7H_6ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylsäurenitril durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (COUSIN, VOLMAR, *C.* **1915** I, 669; *C. r.* **159**, 331). — Sehr lichtempfindliche Nadeln. F: 158—160° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser. — $C_7H_6ON_2 + HCl$. Sehr lichtempfindliche Prismen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 180°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

5-Dibenzylamino-salicylsäure $C_{21}H_{19}O_3N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure und Benzylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in heißem Wasser (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 537). — Amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 168° bis 169°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Schmilzt unter Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung Benzochinon-(1.4)-methyldibenzylimid-(4)-carbonsäure-(2) (s. u.).

Methyl-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-dibenzyl-ammoniumhydroxyd $C_{22}H_{23}O_4N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N(CH_3)(OH) \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. — **Benzochinon-(1.4)-methyldibenzylimid-(4)-carbonsäure-(2)** $C_{22}H_{21}O_3N = OC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO_2H):CH}{CH=\!=\!=CH}}{>}C{:}N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Dibenzylamino-salicylsäure durch Einw. von Dimethylsulfat in alkal. Lösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* **111**, 538). — Prismen (aus Alkohol). F: 103°.

5-β-Naphthylamino-salicylsäure $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 581)*. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: AGFA, D. R. P. 261651; *C.* **1913** II 326; *Frdl.* **11**, 488.

5-Acetamino-salicylsäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ *(S. 583)*. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure durch Kochen mit Acetanhydrid (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN,

[1]) Von COUSIN, VOLMAR irrtümlich als 5-Amino-2-cyan-phenol formuliert.

Soc. 111, 539). — Liefert bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung 2.6-Dinitro-4-acetamino-phenol.

5-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 583)*. Tafeln (aus Essigsäure). F: 208—209° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 230). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung in geringer Menge 2.3-Dinitro-4-acetamino-anisol und ein Gemisch von Acetaten (Hauptprodukt), das bei der nachfolgenden Verseifung mit Salzsäure 68% 4-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure, 22% 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure und 7% 6-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure liefert.

5-Chloracetamino-salicylsäureamid $C_9H_9O_3N_2Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäureamid und Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2420). — Plättchen (aus 85%igem Alkohol). F: 225—227° (langsame Zersetzung). Löslich in Alkohol, heißem Aceton und siedendem Wasser. — Gibt mit wäßr. Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung.

5-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-salicylsäure $C_{18}H_{13}O_5N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure durch Kochen mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Phosphortrichlorid in Toluol (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 291139; *C.* 1916 I, 815; *Frdl.* 12, 182). — Fast farbloses Krystallpulver (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich bei 276—277°. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

5-[4-Amino-benzamino]-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_4N_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Man kondensiert 5-Amino-salicylsäure mit 4-Nitro-benzoylchlorid und reduziert die entstehende (nicht näher beschriebene) 5-[4-Nitro-benzamino]-salicylsäure (BAYER & Co., D. R. P. 268791; *C.* 1914 I, 436; *Frdl.* 11, 396). — Fast farbloses Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

5-[6-Oxy-naphthalin-sulfonyl-(2)-amino]-salicylsäure $C_{17}H_{13}O_6NS = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln des Natriumsalzes der 5-Amino-salicylsäure mit 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1)-sulfochlorid-(6) in Sodalösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 278091; *C.* 1914 II, 965; *Frdl.* 12, 179). — Krystalle (aus Eisessig). F: 235—237° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Xylol. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 274082; *C.* 1914 I, 1983; *Frdl.* 12, 325.

3-Chlor-5-amino-salicylsäure $C_7H_6O_3NCl = H_2N\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-5-nitro-salicylsäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 542). — Krystalle (aus Wasser). F: 259—260° (Zers.). Unlöslich in Alkohol.

3-Chlor-5-benzylamino-salicylsäure $C_{14}H_{12}O_3NCl = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-5-amino-salicylsäure durch Erhitzen mit Benzylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 544). — Krystalle (aus Alkohol).

3-Chlor-5-acetamino-salicylsäure $C_9H_8O_4NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-5-acetamino-2-acetoxy-benzoesäure durch kurzes Kochen mit Sodalösung (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 543). — Nadeln (aus Wasser). F: 258° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Färbt sich an der Luft rosa.

3-Chlor-5-acetamino-2-acetoxy-benzoesäure $C_{11}H_{10}O_5NCl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Chlor-5-amino-salicylsäure durch Erwärmen mit Acetanhydrid (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 542). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3-Brom-5-amino-salicylsäure $C_7H_6O_3NBr = H_2N\cdot C_6H_2Br(OH)\cdot CO_2H$ *(S. 586)*. *B.* Aus 3-Brom-5-nitro-salicylsäure durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure (MELDOLA, FOSTER, BRIGHTMAN, *Soc.* 111, 545). — Krystalle. Färbt sich von 240° an dunkel, F: 255° (Zers.).

3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Ein Gemisch, das 22% 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure, 68% 4-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure und 7% 6-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure enthält, entsteht aus 5-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure durch Nitrierung mit kalter Salpetersäure (D: 1,52) und nachfolgende Verseifung mit Salzsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 231). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 192—193°. Löslich in Alkohol und Aceton, sonst schwer löslich. — Gibt ein sehr beständiges Diazoniumsalz (Nadeln aus Wasser; explodiert bei 190°), das durch siedenden Alkohol nicht zersetzt wird und beim Behandeln mit heißer Natriummethylat-Lösung zum Teil in 3-Nitro-salicylsäure übergeht.

3-Nitro-5-acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln. F: 211—212° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 231).

4-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure. — Rubinrote Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 230°, zersetzt sich bei 254—255° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 230). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas löslich in heißem Wasser, schwer in anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Diazotieren und Verkochen 4-Nitro-2-methoxy-benzoesäure.

6-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* s. bei 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-benzoesäure. — Strohgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). Sintert bei 235°, zersetzt sich bei 243—245° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 231). Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln.

6-Nitro-5-acetamino-2-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 277—278° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 231).

5-Acetamino-2-carboxymethylmercapto-benzoesäure, S-[4-Acetamino-2-carboxy-phenyl]-thioglykolsäure $C_{11}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-5-acetamino-benzoesäure durch Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat und Kochen des entstandenen Xanthogenats mit Chloressigsäure in alkal. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239089; *C.* **1911** I, 1019; II, 1290; *Frdl.* **10**, 470, 483). — Nadeln (aus Wasser). F: 249—250°. — Beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd auf 180° entsteht 5-Amino-3-oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (K. & Co., D. R. P. 237395; *C.* **1911** II, 498; *Frdl.* **10**, 471). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 224205; *C.* **1910** II, 612; *Frdl.* **10**, 516; vgl. a. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 1338.

6-Amino-2-oxy-benzoesäure.

6-Amino-2-methoxy-benzamid, 6-Methoxy-anthranilsäure-amid $C_8H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-2-methoxy-benzonitril durch Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 160—170° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 42). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°. Löslich in Äther und Wasser. — Liefert beim Kochen mit chloressigsaurem Natrium in Wasser 3-Methoxy-2-carbaminyl-anilinoessigsäure.

[Formel: $CO \cdot NH_2$; $H_2N \cdot$ (Benzolring) $\cdot O \cdot CH_3$]

6-Amino-2-äthoxy-benzamid, 6-Äthoxy-anthranilsäure-amid $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Amino-2-äthoxy-benzonitril beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 170° (FRIEDLÄNDER, *B.* **49**, 966). — Nadeln (aus Wasser). F: 169°.

6-Amino-2-methoxy-benzonitril, 3-Amino-2-cyan-anisol $C_8H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-6-nitro-salicylsäurenitril durch Reduktion mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 160—170° 6-Amino-2-methoxy-benzamid.

6-Amino-2-äthoxy-benzonitril, 3-Amino-2-cyan-phenetol $C_9H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CN$. Nadeln (aus Wasser). F: 98,5° (FRIEDLÄNDER, *B.* **49**, 965). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Wasser. — Färbt sich an der Luft citronengelb. Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 170° 6-Amino-2-äthoxy-benzamid.

6-Anilino-2-methoxy-benzoesäure, 3-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Chlor-2-methoxy-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferpulver (KLIEGL, FEHRLE, *B.* **47**, 1637). — Nadeln (aus Ligroin). F: 110—111°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und warmem Alkohol, weniger in Methanol und Ligroin, ziemlich schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid in Benzol 1-Methoxy-acridon, beim Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure 1-Methoxy-acridon-sulfonsäure-(x).

6-Acetamino-2-methoxy-benzonitril, 3-Acetamino-2-cyan-anisol $C_{10}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CN$. *B.* Aus 6-Amino-2-methoxy-benzonitril durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* **388**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

3-Methoxy-2-carbaminyl-anilinoessigsäure, 3-Methoxy-phenylglycin-carbonsäure-(2)-amid $C_{10}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-2-methoxy-benzamid durch Kochen mit chloressigsaurem

[Formel: $CO \cdot NH_2$; $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot$ (Benzolring) $\cdot O \cdot CH_3$]

Natrium in Wasser (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 43). — Gelbliche Kryställchen. F: 208° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 170° bis 190° oder Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgenden Oxydieren mit Luft in alkal. Lösung 4.4'-Dimethoxy-indigo.

5-Nitro-6-amino-2-methoxy-benzonitril, 4-Nitro-3-amino-2-cyan-anisol $C_8H_7O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 179°.

5-Nitro-6-amino-2-äthoxy-benzonitril, 4-Nitro-3-amino-2-cyan-phenetol $C_9H_9O_3N_3 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Äthyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 137°.

5-Nitro-6-methylamino-2-methoxy-benzonitril, 4-Nitro-3-methylamino-2-cyan-anisol $C_9H_9O_3N_3 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von Methylamin in Alkohol (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 190°.

5-Nitro-6-äthylamino-2-methoxy-benzonitril, 4-Nitro-3-äthylamino-2-cyan-anisol $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus Methyläther-5.6-dinitro-salicylsäurenitril durch Einw. von Äthylamin in Alkohol (BLANKSMA, *C.* 1912 II, 339). — F: 141°.

2. *Aminoderivate der 3-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Amino-3-oxy-benzoesäure.

2-Amino-3-methoxy-benzoesäure, 3-Methoxy-anthranilsäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (EWINS, *Soc.* 101, 549) oder mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *A.* 391, 27). — Stäbchen oder Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 162—163° (E.), 169—170° (korr.) (P.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, Benzol und kaltem Wasser (E.; P.). Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln fluorescieren blau (E.). — $C_8H_9O_3N + HCl$. Tafeln (aus konz. Salzsäure). F: 204—205° (E.). — $C_8H_9O_3N + HBr$. Prismen. Verwittert an der Luft (P.). — Pikrat $C_8H_9O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Wasser). F: 172° (E.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH_2$, $\cdot O\cdot CH_3$)

2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäure, Damasceninsäure, „Damascenin S" $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 588)*. *B.* Aus 2-Amino-3-methoxy-benzoesäure durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (EWINS, *Soc.* 101, 549). Beim Kochen von 2-Methylformylamino-3-methoxy-benzoesäure mit verd. Salzsäure (KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* 49, 583). — Sehr hygroskopisch (E.). — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 210—211° (E.). — Pikrat. F: 190° (E.).

2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäuremethylester, Damasceninsäuremethylester, Damascenin $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 588)*. *B.* Aus dem Hydrochlorid der Damasceninsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (EWINS, *Soc.* 101, 550; KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* 49, 583). Aus dem Hydrochlorid der 2-Methylformylamino-3-methoxy-benzoesäure durch Erhitzen mit methylalkoholischer Salzsäure (K., R.). — Riecht nach Mandarinenöl (K., R.). Kp_{10}: 147—148° (K., R.); Kp_{17}: 156° bis 157° (E.). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Zerfließliche Prismen. F: 156° (E.). — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + H_2O$. F: 121—122° (E.). {Verliert im Vakuum 1 Mol Wasser (KELLER, *Ar.* 246, 9)}; vgl. jedoch E., *Soc.* 101, 551). — Pikrat $C_{10}H_{13}O_3N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). F: 158—159° (E.).

2-Methylformylamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot N(CHO)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation des methylschwefelsauren Salzes des 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyds mit Permanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 0° (KAUFMANN, ROTHLIN, *B.* 49, 581). — Prismen (aus Alkohol). F: 194—195°. Löslich in ca. 50 Tln. kaltem und in 6 Tln. heißem Alkohol; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure Ameisensäure und Damasceninsäure.

4-Amino-3-oxy-benzoesäure.

4-Amino-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-3-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in alkal. Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 233). — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—187°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer in Benzol und Chloroform.

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot O\cdot CH_3$, NH_2)

4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 589)*. Verteilung zwischen Wasser und Paraffinöl: v. KNAFFL-LENZ, *Ar. Pth.* **84**, 83. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: v. K.-L., *Ar. Pth.* **84**, 79. — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure das gelbe Diazoanhydrid $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 <^{N}_{O}> N$, das bei ca. 70° verpufft (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 271). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 150° erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_7N_2$ (s. u.) (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 269). Bei der Einw. von Phosgen in Natronlauge und Toluol unter Kühlung entsteht Benzoxazolon-(2)-carbonsäure-(6)-methylester (v. M.). — Narkotische Wirkung: v. K.-L., *Ar. Pth.* **84**, 85. — Verbindung mit Oxalsäure $2C_8H_9O_3N + C_2H_2O_4$ (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 267). — Verbindung mit Oxalsäurediäthylester $2C_8H_9O_3N + C_6H_{10}O_4$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester mit 1 Mol Oxalsäurediäthylester (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 267). Nadeln. F: 112°. Spaltet beim Erhitzen auf 100—110° im Wasserstoffstrom den Oxalsäurediäthylester vollständig ab. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester Oxalsäure-bis-[2-oxy-4-carbomethoxy-anilid].

Verbindung $C_{24}H_{18}O_7N_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester durch Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 150° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 269). — Prismen (aus Alkohol). F: 229°. Löslich in Alkalien.

4-Formamino-3-oxy-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_4N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester durch Erhitzen mit Ameisensäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 264). — Blättchen (aus Alkohol). F: 225°. — Geht beim Erhitzen für sich auf 240° oder mit Zinkchlorid auf 140° in Benzoxazol-carbonsäure-(6)-methylester über.

4-Acetamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 206—207° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 233). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-benzoesäure (Hauptprodukt) und 4.5-Dinitro-2-acetamino-anisol.

4-Acetamino-3-oxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester und Acetylchlorid in Benzol (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 266). — Nadeln (aus Methanol). F: 188°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(6)-methylester.

Oxalsäure-bis-[2-oxy-4-carbomethoxy-anilid] $C_{18}H_{16}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus der additionellen Verbindung aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester und Oxalsäurediäthylester (s. o.) durch Erhitzen mit überschüssigem Oxalsäurediäthylester (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 268). — Stäbchen (aus Pyridin). F: 298—300°. — $C_{18}H_{16}O_8N_2 + 2NH_3$. Gelbes Pulver. Gibt beim Erhitzen auf 110° das Ammoniak ab.

Oxalsäure-bis-[2-acetoxy-4-carbomethoxy-anilid] $C_{22}H_{20}O_{10}N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-[2-oxy-4-carbomethoxy-anilid] durch Einw. von siedendem Acetanhydrid (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 268). — Nadeln (aus Benzol + Eisessig). F: 171°.

Oxalsäure-bis-[2-benzoyloxy-4-carbomethoxy-anilid] $C_{32}H_{24}O_{10}N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-bis-[2-oxy-4-carbomethoxy-anilid] durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 268). — Nadeln (aus Pyridin). F: 231°.

6-Nitro-4-amino-3-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-benzoesäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Nitro-2-amino-anisol.

6-Nitro-4-acetamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-methoxy-benzoesäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 233). — Blättchen (aus Eisessig). Sintert bei 273°, zersetzt sich bei 278—280°.

6-Amino-3-oxy-benzoesäure.

6-Amino-3-methoxy-benzoesäure, 5-Methoxy-anthranilsäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in der Hitze (PSCHORR, *A.* **391**, 28). Durch Kochen von 6-Acetamino-3-methoxy-

CO_2H

$H_2N \cdot$ [Benzolring] $\cdot O \cdot CH_3$

benzoesäure mit konz. Salzsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 964) oder mit Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239091; *C.* 1911 I, 1019; II, 1292; *Frdl.* 10, 469, 486). — Nadeln. F: 179—180° (FR.), 149—150°[1]) (PSCH.). Leicht löslich in Äther und Wasser (FR.). — Gibt beim Diazotieren und Behandeln mit Kupferbromür 6-Brom-3-methoxy-benzoesäure (PSCH.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 210° (FR.). — $C_8H_9O_3N + H_2SO_4$. Schwach violette Säulen. Schwer löslich (PSCH.).

6-Amino-3-äthoxy-benzoesäure, 5-Äthoxy-anthranilsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Acetylieren, Äthylieren und Wiederabspalten der Acetylgruppe (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 463). — F: 174° (Zers.).

6-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-3-methoxy-benzoesäure $C_{22}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2 C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Der Methylester entsteht aus 1-Amino-anthrachinon und 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäuremethylester bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferacetat in siedendem Naphthalin; man erhält die freie Säure durch Verseifen des Methylesters mit alkoh. Natriummethylat-Lösung (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 17). — Violette Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 290° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol mit rotvioletter, in Eisessig und Benzol mit roter Farbe, unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 7-Methoxy-3.4-phthalyl-acridon. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

6-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-3-methoxy-benzoesäuremethylester $C_{23}H_{17}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* s. bei der Säure. — Rotviolette Nadeln (aus Methanol). F: 215° (korr.) (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 18). Leicht löslich in Benzol mit roter Farbe, schwer in Methanol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

6-Acetamino-3-oxy-benzoesäure $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Kochen mit Eisessig (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239091; *C.* 1911 I, 1019; II, 1292; *Frdl.* 10, 468, 486) oder Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 964). — Blättchen (aus Wasser). F: 227° (FR.), 224—226° (Zers.) (K. & Co.). Leicht löslich in heißem Eisessig (K. & Co.).

6-Acetamino-3-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Acetamino-3-oxy-benzoesäure durch Einw. von Dimethylsulfat in schwach alkalischer Lösung in der Kälte (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 964). Aus 6-Acetamino-3-methoxy-toluol durch Oxydation mit Permanganat unter Zusatz von Magnesiumsulfat (F., *B.* 49, 963). — F: 161—162°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

3. *Aminoderivate der 4-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-Amino-4-oxy-benzoesäure.

2-Amino-4-methoxy-benzoesäure, 4-Methoxy-anthranilsäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in der Wärme (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 20). Aus 2-Amino-4-oxy-toluol durch aufeinanderfolgendes Acetylieren, Methylieren, Oxydieren und Wiederabspalten der Acetylgruppe (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 464). Aus 2-Acetamino-4-methoxy-benzoesäure durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 46). — Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 166° (Zers.) (F., B., D.); sintert bei 166°, F: 172° (Zers.) (U., D.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther (U., D.), sehr wenig in Ligroin, Benzol und Chloroform; schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (F., B., D.). Die Lösungen zeigen sehr schwache bläuliche Fluorescenz (F., B., D.).

(Formel: Benzolring mit CO_2H, $\cdot NH_2$, $O \cdot CH_3$)

2-Amino-4-äthoxy-benzoesäure, 4-Äthoxy-anthranilsäure $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Acetamino-4-äthoxy-benzoesäure beim Verseifen mit verd. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 962; F., BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 47). — Blättchen (aus Alkohol). F: 174° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform und kaltem Wasser.

2-Amino-4-methoxy-benzoesäuremethylester $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Nädelchen von schwachem Fliedergeruch. F: 75° (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 46).

[1]) HEILBRON (Priv.-Mitt.) fand für die von ihm (*Soc.* 127, 2173) dargestellte 6-Amino-3-methoxy-benzoesäure ebenfalls als Schmelzpunkt 149—150°.

2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4-methoxy-benzoesäure $C_{22}H_{15}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-methoxy-benzoesäure und 1-Chlor-anthrachinon bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat in siedendem Amylalkohol (ULLMANN, DOOTSON, *B.* 51, 21). — Violette Nadeln (aus Eisessig). F: 272° (Zers.). Löslich in 100 Tln. siedendem Eisessig mit roter Farbe. Sehr leicht löslich in Pyridin, leicht in Nitrobenzol, sehr wenig in Alkohol und Toluol mit roter Farbe, unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 6-Methoxy-3.4-phthalyl-acridon. — Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grasgrüner Farbe, die beim Erwärmen in Braun übergeht.

2-Acetamino-4-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Acetamino-4-methoxy-toluol durch Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat in siedender wäßriger Lösung (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 46) oder mit Permanganat-Lösung bei 70—80° (KALLE & Co., D. R. P. 232277, 239090; *C.* 1911 I, 1019; II, 1291; *Frdl.* 10, 468, 485). — Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 197—199° (K. & Co.), 199° (Zers.) (F., B., D.). Leicht löslich in siedendem Methanol und in Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform und Wasser (K. & Co.; F., B., D.).

2-Acetamino-4-äthoxy-benzoesäure $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Acetamino-4-äthoxy-toluol durch Oxydation mit Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat in siedender wäßriger Lösung (FRIEDLÄNDER, *B.* 49, 962; F., BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 46). — Blättchen. F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol, Ligroin und Äther.

5-Methoxy-2-carboxy-anilinoessigsäure, 5-Methoxy-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_{10}H_{11}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-methoxy-benzoesäure und Chloressigsäure in siedender 10%iger Natronlauge (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 47). — Schwach bräunliche Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 159° bis 161° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat und nachfolgenden Verseifen und Oxydieren 6.6'-Dimethoxy-indigo.

5-Äthoxy-2-carboxy-anilinoessigsäure, 5-Äthoxy-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{13}O_5N = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-äthoxy-benzoesäure und Chloressigsäure in siedender 10%iger Natronlauge (FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 47). — Schwach rötliche Nädelchen (aus Wasser). F: 166—167°.

2-Amino-4-äthylmercapto-benzoesäure, 4-Äthylmercapto-anthranilsäure $C_9H_{11}O_2NS = H_2N\cdot C_6H_3(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure durch aufeinanderfolgendes Diazotieren, Umsetzen mit Kaliumxanthogenat, Erhitzen des Xanthogenats mit äthylschwefelsaurem Natrium und Reduzieren (LESSER, D. R. P. 229067; *C.* 1911 I, 104; *Frdl.* 10, 464). — F: 168°.

5-Äthylmercapto-2-carboxy-anilinoessigsäure, 5-Äthylmercapto-phenylglycin-carbonsäure-(2) $C_{11}H_{13}O_4NS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(S\cdot C_2H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Amino-4-äthylmercapto-benzoesäure und Chloressigsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 231334; *C.* 1911 I, 769; *Frdl.* 10, 400). — Verwendung zur Darstellung eines Küpenfarbstoffs: H. F.

3-Amino-4-oxy-benzoesäure.

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure, 3-Amino-anissäure $C_8H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S.* 593). *B.* Aus 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in alkal. Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 234).

CO_2H / $\cdot NH_2$ / $O\cdot CH_3$

3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylester $C_8H_9O_3N = H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ (*S.* 593). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure das gelbe Diazoanhydrid $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}{}^{N}_{O}{>}N$, das sich bei 117° zersetzt (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 271). Bei der Einw. von Phosgen in Toluol auf die gekühlte alkal. Lösung entsteht Benzoxazolon-(2)-carbonsäure-(5)-methylester (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 324). Liefert bei langem Erhitzen mit der dreifachen Menge Acetanhydrid auf 140—150° 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester (v. M., *J. pr.* [2] 92, 267). Gibt mit Schwefelkohlenstoff in Alkohol bei 160—170° Benzoxazolthion-(2)-carbonsäure-(5)-methylester $CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3{<}{}^{NH}_{O}{>}CS$ (v. M., *J. pr.* [2] 92, 270). — **Formiat** $C_8H_9O_3N + CH_2O_2$. Nadeln. F: 110—112° (v. M., *J. pr.* [2] 92, 265). Wird durch warmes Wasser gespalten. Geht im Vakuum über Schwefelsäure allmählich in 3-Formylamino-4-oxy-benzoesäuremethylester über. — **Acetat** $C_8H_9O_3N +$

$C_2H_4O_4$. Nadeln (aus Eisessig). F: 127° (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 266). Wird schon durch 90%/igen Alkohol leicht hydrolysiert. — Oxalat $2C_8H_9O_3N + C_2H_2O_4$. Geht bei langem Kochen mit Wasser in Oxalsäure-bis-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid] (s. u.) über (v. M., *J. pr.* [2] **92**, 269).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure-diphenylamid $C_{20}H_{18}O_2N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure-diphenylamid (aus 3-Nitro-4-methoxy-benzoylchlorid und Diphenylamin) (BAYER & Co., D. R. P. 269213; *C.* 1914 I, 509; *Frdl.* **11**, 386; I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol (I. G. Farbenind.). — Verwendung zur Darstellung eines roten Azofarbstoffs: B. & Co.

3-Formamino-4-oxy-benzoesäuremethylester $C_9H_9O_4N = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylester durch Erhitzen mit Ameisensäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 265). Durch Einw. von wasserhaltigem Alkohol auf Benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester in der Wärme (v. M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. — Liefert beim Erhitzen Benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester.

3-Acetamino-4-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Blättchen. Zersetzt sich bei 266—267° (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 234). — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung 6-Nitro-3-acetamino-4-methoxy-benzoesäure (Hauptprodukt) und 4.5-Dinitro-2-acetamino-anisol.

3-Acetamino-4-oxy-benzoesäuremethylester $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 596)*. *B.* Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylester und Acetylchlorid in Pyridin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 267). Aus 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester durch längeres Kochen mit Wasser (v. M.). — F: 204°.

Oxalsäure-bis-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid] $C_{18}H_{16}O_8N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot NH\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxalat des 3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylesters (s. o.) durch langes Kochen mit Wasser oder aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäuremethylester durch Erhitzen mit Oxalsäurediäthylester (v. MEYER, *J. pr.* [2] **92**, 269). — Nadeln (aus Pyridin). F: 312—313°.

6-Nitro-3-amino-4-methoxy-benzoesäure $C_8H_8O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-4-methoxy-benzoesäure durch Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 235). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 187° bis 188°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, leicht in heißem Wasser. — Liefert beim Diazotieren, Verkochen und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung 2-Nitro-4-methoxy-benzoesäure. — $AgC_8H_7O_5N_2$. Goldgelbe Platten (aus Wasser).

6-Nitro-3-acetamino-4-methoxy-benzoesäure $C_{10}H_{10}O_6N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Acetamino-4-methoxy-benzoesäure bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* **111**, 235). — Prismatische Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Essigsäure). Färbt sich bei 252° dunkel, zersetzt sich bei 259—260°. — $AgC_{10}H_9O_6N_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäureamid $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-4-cyan-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4329) in Äther mit konz. Salzsäure unter Kühlung (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2278). Durch Einw. von konz. Salzsäure auf α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril (R., SCH.). — Nadeln (aus Äther + Petroläther), F: 126,5°; benzolhaltige Nadeln (aus Benzol), F: 63°. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril, [2-Oxy-α-cyan-benzyl]-anilin $C_{14}H_{12}ON_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot CN$ *(S. 599)*. *B.* Aus Salicylaldehyd, Anilin und Kaliumcyanid in Eisessig (v. WALTHER, HÜBNER, *J. pr.* [2] **93**, 122). — Braune Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 119°; leicht löslich in verd. Natronlauge, konzentrierter und heißer verdünnter Salzsäure unter Zersetzung (v. W., H.). — Liefert in alkoh. Lösung bei Einw. von Kaliumcyanid, Kaliumcarbonat oder Natriumäthylat die Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$ (s. u.) (ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2284). Gibt mit Salicylaldehyd in alkoh. Kalilauge 3-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-4-cyan-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4329) (R., SCH., *B.* **43**, 2279).

Verbindung $C_{14}H_{12}ON_2$. Mol.-Gew. in Benzol: ROHDE, SCHÄRTEL, *B.* **43**, 2283. — *B.* Aus Salicylalanilin beim Behandeln mit 1 Mol Kaliumcyanid in verd. Alkohol (R., SCH.).

Bei Einw. von Kaliumcyanid, Kaliumcarbonat oder Natriumäthylat auf α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäurenitril in Alkohol (R., SCH., *B.* 43, 2284). — Prismen (aus Benzol). F: 135° bis 137° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol. — Liefert in äther. Lösung beim Schütteln mit konz. Salzsäure α-Anilino-2-oxy-phenylessigsäureamid. Gibt mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge 2.3-Diphenyl-4-cyan-5.6-benzo-dihydro-1.3-oxazin (Syst. No. 4311); analog verläuft die Reaktion mit Salicylaldehyd.

2. ***Aminoderivate der 4-Oxy-phenylessigsäure*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure $C_8H_9O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von 4-Oxy-benzaldehyd in Äther mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in Wasser und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (FROMHERZ, *H.* 70, 353). Bei längerem Kochen von α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 7, 517; *C.* 1911 II, 20). — Nadeln oder Tafeln (aus Wasser), F: 229° (korr.) (FR.); Prismen (aus verd. Alkohol), F: 240—245° (Zers.) (A., R., *C.* 1911 II, 20). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (FR.; A., R.); löslich in ca. 200 Tln. kalten Wassers (A., R.). Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalien (FR.) und alkoh. Ammoniak (A., R.). — Verhalten gegen Chlorwasser und gegen Bromwasser: A., R., *Bl.* [4] 7, 518. α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure liefert bei Einw. von salpetriger Säure 4-Oxy-mandelsäure (FR., *H.* 70, 356). Liefert unter dem Einfluß von Fäulnisbakterien Phenol (A., R., *C.* 1911 II, 20). Beim Verfüttern an Hunde und Kaninchen tritt im Harn 4-Oxy-phenylglyoxylsäure auf; in einem Falle wurde außerdem eine Verbindung $C_9H_{10}O_4N_2 + H_2O$(?) (s. u.) gefunden (FR.). — Gibt mit Ferrichlorid eine violette Färbung (FR.; A., R., *C.* 1911 II, 20). Liefert mit Natriumhypochlorit-Lösung eine grüne Färbung, die bald in Blau übergeht (A., R., *C.* 1911 II, 20; *Bl.* [4] 7, 518). Gibt mit Mercurinitrat-Lösung in der Hitze eine rote Färbung (A., R., *Bl.* [4] 7, 518). — Salze: A., R.

Verbindung $C_9H_{10}O_4N_2 + H_2O$(?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser), die sich nach 2 Stdn. in Prismen umwandeln; schmilzt bei 129—130° (Aufschäumen), wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei ca. 150—160°; aus Alkohol und Benzol gewonnene Krystalle schmelzen bei 118° (Aufschäumen) und zum zweitenmal bei 160—162° (FROMHERZ, *H.* 70, 358). Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure.

α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäure $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 599)*. *B.* Beim Kochen des Nitrils (s. u.) mit verd. Salzsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 7, 517; *C.* 1911 II, 20). — Prismen. Sublimiert gegen 225°. — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Leicht löslich in Wasser.

α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäureamid $C_9H_{12}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Anisalamino-4-methoxy-phenylessigsäureamid beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Benzol (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* 99, 323). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 134°. Löslich in Wasser, schwer löslich in Benzol.

α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäurenitril, 4-Methoxy-α-cyan-benzylamin $C_9H_{10}ON_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CN$ *(S. 599)*. *B.* Aus Anisaldehyd, Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in feuchtem Äther bei Zimmertemperatur (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 7, 516; *C.* 1911 II, 20). — Krystalle. F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Sehr unbeständig. Entwickelt bereits bei gewöhnlicher Temperatur Blausäure. — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen.

α-Anisalamino-4-methoxy-phenylessigsäureamid $C_{17}H_{18}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Anisaldehydcyanhydrin in Ammoniak und Kalilauge (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* 99, 323). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). F: 141°.

α-Benzamino-4-oxy-phenylessigsäure $C_{15}H_{13}O_4N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Benzoylieren von α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure (ALOY, RABAUT, *C.* 1911 II, 20). — Krystalle. F: 167°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-Benzamino-4-benzoyloxy-phenylessigsäure $C_{22}H_{17}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure in überschüssiger Natriumdicarbonat-Lösung (FROMHERZ, *H.* 70, 354). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 223—224° (unkorr.).

α-Benzamino-4-methoxy-phenylessigsäureamid $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Benzoylieren von α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäureamid (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* 99, 323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 184°.

α-[ω-Phenyl-ureido]-4-oxy-phenylessigsäure, N-Phenyl-N′-[4-oxy-α-carboxy-benzyl]-harnstoff $C_{15}H_{14}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure in Wasser bei Einw. von Phenylisocyanat (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 9, 254; *C.* 1911 II, 20). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193°. Unlöslich in Wasser und Säuren, löslich in Natronlauge. — Gibt die MILLONsche Reaktion.

N.N'-Bis-[4-oxy-α-carboxy-benzyl]-harnstoff $C_{17}H_{16}O_7N_2$ = $[HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung des Natriumsalzes der α-Amino-4-oxy-phenylessigsäure in Wasser (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 255; *C.* **1911** II, 20). — Gelbliches, amorphes Pulver (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen. — Gibt die MILLONsche Reaktion.

α-[ω-Phenyl-ureido]-4-methoxy-phenylessigsäure, N-Phenyl-N'-[4-methoxy-α-carboxy-benzyl]-harnstoff $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Phenylisocyanat auf das Natriumsalz der α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 254). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 198°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Alkalien.

N.N'-Bis-[4-methoxy-α-carboxy-benzyl]-harnstoff $C_{19}H_{20}O_7N_2$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CO_2H)\cdot NH]_2CO$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung des Natriumsalzes der α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäure in Wasser (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] **9**, 255). — Blaßgelbes, amorphes Pulver. Bräunt sich bei 130—140°, schmilzt unter Zersetzung bei 150°.

α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylessigsäureamid $C_{12}H_{16}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Amino-4-methoxy-phenylessigsäureamid und Chlorameisensäureäthylester in Sodalösung (CLARKE, FRANCIS, *Soc.* **99**, 323). — Krystalle (aus Wasser). F: 223°. — Liefert bei Einw. von alkoh. Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern 5-[4-Methoxy-phenyl]-hydantoin.

α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylessigsäurenitril $C_{12}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CN$. *B.* Aus Urethan und 4-Methoxy-mandelsäurenitril beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 100° (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1212). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°.

α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylthioessigsäureamid, α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylessigsäurethioamid $C_{12}H_{16}O_3N_2S$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Carbäthoxyamino-4-methoxy-phenylessigsäurenitril beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff (JOHNSON, CHERNOFF, *Am. Soc.* **34**, 1212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure entsteht 5-[4-Methoxy-phenyl]-4-thio-hydantoin.

3. *Aminoderivate der α-Oxy-phenylessigsäure (Mandelsäure)* $C_8H_8O_3$ = $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$.

3-Amino-mandelsäure $C_8H_9O_3N$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitromandelsäure beim Erwärmen mit Ferrosulfat und Barytwasser (HELLER, *B.* **46**, 3977). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 131—132° (Aufschäumen). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Äther und Chloroform.

3-Benzamino-mandelsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Amino-mandelsäure und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, *B.* **46**, 3977). — Benzolhaltige Körner (aus Aceton + Benzol). Sintert benzolhaltig bei 136—137°, schmilzt benzolfrei bei 178°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther.

4-Amino-mandelsäure $C_8H_9O_3N$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Nitromandelsäure beim Erwärmen mit Ammoniak und Ferrosulfat auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 288). — Blaßgelbe Nadeln. Wird bei 120° gelb, bei 200—210° dunkelbraun (Zers.). Löslich in warmem Wasser und warmem Eisessig, schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure, Soda-Lösung und Natriumacetat-Lösung. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht die Anhydro-Verbindung $[C_8H_7O_2N]_x$ [gelb, färbt sich bei ca. 205° dunkel und schmilzt bei ca. 210° (Zers.)]. 4-Amino-mandelsäure liefert beim Benzoylieren in Sodalösung 4-Benzamino-mandelsäure und geringe Mengen einer Verbindung $[C_{15}H_{11}O_3N]_x$ (s. u.); diese Verbindung entsteht ausschließlich beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter anfänglicher Kühlung. — $C_8H_9O_3N + HCl$. Nadeln.

Verbindung $[C_{15}H_{11}O_3N]_x$. *B.* Aus 4-Amino-mandelsäure in Pyridin durch Behandeln mit Benzoylchlorid unter Eiskühlung (HELLER, *B.* **46**, 290). — Hygroskopisches amorphes Pulver (aus Chloroform + Ligroin). Erweicht gegen 165°, zersetzt sich gegen 215°. Leicht löslich in heißem Aceton, Eisessig und Alkohol, schwerer in Chloroform, sehr wenig in Benzol, Essigester und Ligroin. — Gibt beim Behandeln mit 0,5 n-alkoholischer Kalilauge 4-Benzamino-mandelsäure.

4-Benzamino-mandelsäure $C_{15}H_{13}O_4N$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Amino-mandelsäure durch Benzoylieren in Sodalösung (HELLER, *B.* **46**, 290). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf die Verbindung $[C_{15}H_{11}O_3N]_x$ (s. o.) (H.). — Krystallpulver (aus Essigester und Ligroin). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Eisessig, schwer löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig in Benzol und Ligroin.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Aminoderivate der β-[2-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Amino-hydro-o-cumarsäure $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ *(S. 604)*. *B.* Beim Kochen von Cumarsäureäthylester mit Hydroxylamin in Methanol (POSNER, *A.* **389**, 50). Aus Cumarin und Hydroxylamin in überschüssiger Natriumäthylat-Lösung bei 25—27° (P., HESS, *B.* **46**, 3820). — F: 220° (Zers.) (P., H., *B.* **46**, 3822). — Beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumcyanat-Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen mit Salzsäure entsteht 4-[2-Oxy-phenyl]-dihydrouracil (Syst. No. 3636) (P., H.).

β-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Methyläthercumarsäure oder dem entsprechenden Methylester mit Hydroxylamin und Alkohol oder bei längerem Kochen von Methyläthercumarinsäure oder dem entsprechenden Methylester mit Hydroxylamin und Methanol (POSNER, *A.* **389**, 57). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 209—210° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

β-Benzamino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (POSNER, *A.* **389**, 59). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in Wasser und verd. Säuren, leicht in Alkalien und Sodalösung.

α-Amino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-o-cumarsäure, β-[2-Oxy-phenyl]-alanin, „o-Tyrosin" $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 604)*. *B.* Durch längere Einw. von Barytwasser auf 5-[2-Oxy-benzyl]-hydantoin (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1853). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei langsamem Erwärmen bei 232—233°, wird dann wieder fest und schmilzt bei 270°; zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 247—250° (J., Sc.). — Wird im Organismus des Kaninchens in 2-Oxy-phenylessigsäure übergeführt (FLATOW, *H.* **64**, 375). — Gibt Färbungen mit Ferrichlorid (violett) und mit MILLONS Reagens (J., Sc.). — $C_9H_{11}O_3N + HCl$. Prismen. Zersetzt sich bei 180° (J., Sc.).

α-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerer Einw. von starkem Barytwasser auf α-Ureido-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure oder auf 5-[2-Methoxy-benzyl]-hydantoin (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1855). — Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.). — Beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid, Acetanhydrid und Eisessig auf 100° entsteht 1-Acetyl-5-[2-methoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin.

α-Ureido-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 5-[2-Methoxy-benzal]-hydantoin mit Natriumamalgam in Natronlauge bei 80—90° (JOHNSON, SCOTT, *Am. Soc.* **37**, 1854). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (Zers.). — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht 5-[2-Methoxy-benzyl]-hydantoin. Bei Einw. von starkem Barytwasser entsteht α-Amino-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure.

2. ***Aminoderivate der β-[3-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Amino-hydro-m-cumarsäure $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Cumarsäure, m-Cumarsäuremethylester oder Acetyl-m-cumarsäure bei längerem Kochen mit Hydroxylamin und Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 51, 52, 56). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und in Sodalösung.

β-Amino-β-[3-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Methyläther-m-cumarsäure mit Hydroxylamin und Methanol oder von Methyläther-m-cumarsäuremethylester mit Hydroxylamin und Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 61). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 216° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalien.

α-Amino-β-[3-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-m-cumarsäure, β-[3-Oxy-phenyl]-alanin, „m-Tyrosin" $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 605)*. Beim Verfüttern an Kaninchen finden sich im Harn 3-Oxy-phenylessigsäure und 3-Oxy-phenylglyoxylsäure (FLATOW, *H.* **64**, 379).

3. ***Aminoderivate der β-[4-Oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, β-Amino-hydro-p-cumarsäure $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Cumarsäure oder p-Cumarsäuremethylester durch längeres Kochen mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 53). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 198° (Zers.). Leicht löslich in verd. Säuren und in Sodalösung.

β-Amino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei längerem Kochen von Methyläther-p-cumarsäure oder Methyläther-p-cumarsäuremethylester mit Hydroxylamin und Methanol (POSNER, *A.* **389**, 62). — Krystalle (aus Wasser). F: 243° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-hydro-p-cumarsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-alanin, Tyrosin $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 605).*

Stellungsbezeichnung in den von „Tyrosin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. $HO\cdot\langle{}^{3\ 2}_{4\qquad 1}{}_{5\ 6}\rangle\cdot\overset{\beta}{C}H_2\cdot\overset{\alpha}{C}H(NH_2)\cdot CO_2H$

a) ***Linksdrehende α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, l-Tyrosin*** $C_9H_{11}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 605).*

Allgemeine Literatur über l-Tyrosin: E. ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abteilung I, Teil 7 [Berlin-Wien 1923]; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse, 9. Aufl. [Berlin 1924]; C. OPPENHEIMER, Handbuch der Biochemie, 2. Aufl. Bd. I [Jena 1924].

Vorkommen und Bildung. Im Mutterkorn (Secale cornutum) (FRÄNKEL, RAINER, *Bio. Z.* **74**, 168). In den Blättern des Feigenbaums (Ficus carica) (DELEANU, *C.* **1916 II**, 498). In unreifen Erbsen (Pisum sativum) (SCHULZE, WINTERSTEIN, *L. V. St.* **73**, 59). In den Wurzeln der Bohne (Phaseolus vulgaris) (STIEGER, *H.* **86**, 256). Im Torf (JODIDI, *Am. Soc.* **32**, 407). In Schwänzen und Scheren von Flußkrebsen (KUTSCHER, *Z. Biol.* **64**, 245). Im Fleisch der Sardinen und Krabben und des Tai (Pagrus major) (SUZUKI, *C.* **1913 I**, 1042). Im Rogen verschiedener Fische (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 370). In Verdauungsflüssigkeiten, Blut, Harn und anderen Körperflüssigkeiten (HERZFELD, KLINGER, *Bio. Z.* **88**, 283). Im Blut bei Leberatrophie (FEIGL, LUCE, *Bio. Z.* **79**, 179). Im Harnsediment von Diabetikern (JUGE, *C.* **1914 I**, 413). In Nebennieren (LOHMANN, *Z. Biol.* **56**, 22). In einem carcinomatösen Exsudat (WIENER, *Bio. Z.* **41**, 153). — l-Tyrosin wurde erhalten bei Hydrolyse der Proteine aus Kürbissamenschalen (Cucurbita Pepo) (SCHULZE, *L. V. St.* **73**, 140). Tyrosin-Gehalt von Schildpattkeratin: BUCHTALA, *H.* **74**, 219; von Frauenmilchcasein: ABDERHALDEN, LANGSTEIN, *H.* **66**, 8; verschiedener Seiden-Arten: ABDERHALDEN, SCHMID, *H.* **64**, 460; A., WELDE, *H.* **64**, 462; ROOSE, *H.* **68**, 273; SUWA, *H.* **68**, 275. Tyrosin-Gehalt von Casein: OSBORNE, GUEST, *J. biol. Chem.* **9**, 347; von Casein und Albumosen: SKRAUP, KRAUSE, *M.* **31**, 162. l-Tyrosin entsteht bei der Verseifung von Proteinen aus Fischrogen (KÖNIG, GROSSFELD, *Bio. Z.* **54**, 383, 388). Aus Seide unter der Einw. von Pankreassaft (HUBBARD, *Am. Soc.* **33**, 2032). Bei der Autolyse von defibriniertem Pferdeblut (SCHIPPERS, *Bio. Z.* **28**, 426). Findet sich im Roquefortkäse (DOX, *Am. Soc.* **33**, 423). l-Tyrosin entsteht bei Durchblutung der überlebenden Leber mit dem Ammoniumsalz der 4-Oxy-phenylbrenztraubensäure (EMBDEN, SCHMITZ, *Bio. Z.* **29**, 425; **38**, 397) oder mit dl-Phenylalanin (E., BALDES, *Bio. Z.* **55**, 318).

Darst. Durch tryptische Verdauung (Pankreassaft) von Casein bei 38° (MARSHALL, *J. biol. Chem.* **15**, 85). Zur Darstellung von l-Tyrosin aus Seidenabfällen vgl. ABDERHALDEN, *H.* **77**, 75; vgl. a. A., FUCHS, *H.* **83**, 469.

Physikalische Eigenschaften. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 5915 cal/g (EMERY, BENEDICT, *C.* **1911 II**, 1461). l-Tyrosin ist gut löslich in wäßr. Rohrzucker-Lösung (PISTSCHIMUKA, Ж. **48**, 19; *C.* **1922 II**, 1303). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Wasser, verd. Salzsäure und verd. Natronlauge: KOBER, *J. biol. Chem.* **22**, 441. Photoelektrischer Effekt in wäßr. Kieselsäure-Gel: ZWAARDEMAKER, HOGEWIND, *C.* **1919 III**, 742. l-Tyrosin wird durch 5-stündiges Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 170° vollständig racemisiert (MÖRNER, *H.* **88**, 126; vgl. a. EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 398).

Chemisches Verhalten. l-Tyrosin liefert beim Erhitzen in Glycerin auf 180—190° ein krystallinisches Anhydrid (S. 664), ein amorphes Anhydrid (S. 664) und 4-Oxy-β-phenäthylamin (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] **24 I**, 938; **25 I**, 510). Zerfällt bei $2^1/_2$-stündigem Erhitzen mit Diphenylmethan auf 245° quantitativ in Kohlendioxyd und 4-Oxy-β-phenäthylamin (GR., *R. A. L.* [5] **24 I**, 939). Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung Oxalsäure, geringe Mengen Essigsäure und andere Produkte (DENIS, *J. biol. Chem.* **10**, 74). Liefert beim Behandeln mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumschwarz oder Platinschwarz eine geringe Menge dl-Phenylalanin (WEINHAGEN, *Biochem. J.* **11**, 276). Gibt

bei der Einw. von 0,5 Mol Bariumnitrit in sehr verd. Schwefelsäure bei 60—70° linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (KOTAKE, *H.* **65**, 398). Tyrosin liefert mit 25%iger Salpetersäure nach 4-stündigem Erhitzen auf 90° 22% Oxalsäure, mit 60%iger Salpetersäure nach 12-stündigem Erhitzen auf 90° 20% Oxalsäure und ca. 7% Pikrinsäure (MÖRNER, *H.* **95**, 273, 306). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder Quecksilberacetat in Wasser die Verbindung $HgC_9H_9O_3N$ (S. 664) (DR. BAYER & Co., D. R. P. 267411, 267412; *C.* **1914** I, 89; *Frdl.* **11**, 1108, 1109; vgl. a. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279957; *C.* **1914** II, 1334; *Frdl.* **12**, 853). Gibt beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser eine fast unlösliche Bleiverbindung (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* **8**, 285). — l-Tyrosin liefert mit Methylal in salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad linksdrehende 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) (WELLISCH, *Bio. Z.* **49**, 189). Wird durch Diazomethan in Äther nicht methyliert, in Methanol tritt Reaktion ein (GEAKE, NIERENSTEIN, *Biochem. J.* **8**, 292 Anm.; **9**, 311; vgl. HERZIG, LANDSTEINER, *Bio. Z.* **105**, 113). Über Bindung von Kohlendioxyd durch l-Tyrosin in Barytwasser vgl. SIEGFRIED, SCHUTT, *H.* **81**, 273. Beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid oder Kaliumrhodanid, Acetanhydrid und wenig Eisessig entsteht 5-[4-Oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **49**, 201). Das Kaliumsalz des l-Tyrosins liefert beim Erwärmen mit Phenylsenföl in verd. Alkohol 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin (BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **10**, 144). Tyrosin läßt sich in hochmolekulare, zum Teil huminartige Substanzen überführen beim Erhitzen mit Formaldehyd (GALEOTTI, *Bio. Z.* **53**, 487), mit Formaldehyd oder Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure (GORTNER, *J. biol. Chem.* **26**, 199; Go., HOLM, *Am. Soc.* **39**, 2477), mit Glucose (MAILLARD, *C. r.* **154**, 67; *A. ch.* [9] **5**, 301), mit Glucose und 20%iger Salzsäure (ROXAS, *J. biol. Chem.* **27**, 79).

Biochemisches Verhalten. Über das Verhalten von l-Tyrosin gegen Mikroorganismen vgl. untenstehende Tabelle. — Über einen Fall der Bildung von Homogentisinsäure im menschlichen Organismus nach Aufnahme großer Mengen von l-Tyrosin per os vgl. ABDERHALDEN, *H.* **77**, 454. — Über die Bildung melaninartiger Produkte aus l-Tyrosin bei der Einw. von Tyrosinase pflanzlicher und tierischer Herkunft vgl. BEIJERINCK, *C.* **1911** I, 1232; PIETTRE, *C. r.* **155**, 594; BATTELLI, STERN, *Bio. Z.* **56**, 68; BACH, *Bio. Z.* **60**, 221; GORTNER, *J. biol. Chem.* **10**, 117. — Über das Verhalten von l-Tyrosin als Bestandteil des Nahrungs-Eiweiß vgl. ABDERHALDEN, *H.* **96**, 17, 25.

Verbindungen, die durch Einwirkung von Mikroorganismen auf l-Tyrosin entstehen.

l-Tyrosin liefert	durch Einwirkung von
4-Oxy-β-phenäthylamin	Bacterium proteus (in Gegenwart von Lactose)[1]); Bacterium coli[1]); Milchsäurebacillen aus Schweizerkäse[2]).
Rechtsdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure	Bacterium proteus (in Gegenwart von Glycerin und Phosphaten)[3]); Bacterium coli (in Gegenwart von Glycerin und Phosphaten)[3]); Oidium lactis[4]).
Linksdrehende β-[4-Oxy-phenyl]-milchsäure	Bacillus subtilis[5]).
β-[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol	Verschiedene Hefen[6]); Oidium lactis[7]).
Phenol	Bacterium coli phenologenes[8]).
Hydro-p-cumarsäure, Benzoesäure und Benzol	Bakterien aus der Gruppe der Pyocyaneen[9]).
Ammoniak	Bodenbakterien[10]).

[1]) SASAKI, *J. biol. Chem.* **32**, 527; vgl. S., *Bio. Z.* **59**, 432. — [2]) EHRLICH, LANGE, *Bio. Z.* **63**, 168. — [3]) S., *J. biol. Chem.* **32**, 527; S., OTSUKA, *J. biol. Chem.* **32**, 535. — [4]) E., JACOBSEN, *B.* **44**, 891; E., *Bio. Z.* **36**, 492. — [5]) S., O., *J. biol. Chem.* **32**, 537. — [6]) E., *B.* **44**, 139; *Bio. Z.* **36**, 487; PISTSCHIMUKA, Ж. **48**, 17; *C.* **1922** III, 1308. — [7]) E., J., *B.* **44**, 892. — [8]) RHEIN, *Bio. Z.* **84**, 249; TSUDJI, *J. biol. Chem.* **38**, 15. — [9]) TRAETTA-MOSCA, *G.* **40** I, 86. — [10]) MIYAKE, *Am. Soc.* **39**, 2378.

Nachweis und Bestimmung. l-Tyrosin gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure eine gelbe Färbung (MÖRNER, *H.* **107**, 205). Gibt mit Titandioxyd in konz. Schwefelsäure eine dunkelorangegelbe Färbung (DENIGÈS, *Bl.* [4] **19**, 310). Gibt eine blaue Färbung mit einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 242; FUNK,

MACALLUM, *Biochem. J.* 7, 357). l-Tyrosin gibt mit Paraformaldehyd und reiner konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung (LEWIN, *B.* 46, 1798). Gibt mit Alloxan in Wasser eine starke Murexidfärbung (HURTLEY, WOOTTON, *Soc.* 99, 291). l-Tyrosin gibt (wie andere Aminosäuren) in wäßr. Lösung mit Ninhydrin eine blaue Färbung (RUHEMANN, *Soc.* 97, 2030); Empfindlichkeit dieser Reaktion: ABDERHALDEN, SCHMIDT, *H.* 72, 40; A., FUCHS, *H.* 83, 470. — Nachweis von l-Tyrosin neben Histidin: Tyrosin gibt bei nacheinanderfolgendem Kuppeln mit diazotierter Sulfanilsäure, Reduzieren mit Zinkstaub und Salzsäure und Versetzen mit überschüssigem Ammoniak eine rote Färbung (TOTANI, *Biochem. J.* 9, 387); gibt nach Behandlung mit Benzoylchlorid keine Färbung mehr mit diazotierter Sulfanilsäure (INOUYE, *H.* 83, 79). Nachweis von l-Tyrosin neben Polypeptiden und Peptonen: das Kupfersalz liefert beim Kochen mit verd. Alkali Kupferhydroxyd (KOBER, *J. biol. Chem.* 10, 11). l-Tyrosin wird in Sodalösung durch Mercuriacetat fast vollständig gefällt und läßt sich aus dem Niederschlag in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff wieder abscheiden (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 40, 510). Trennung von Cystin mit Hilfe von Phosphorwolframsäure oder durch Verestern mit alkoh. Salzsäure: PLIMMER, *Biochem. J.* 7, 311. — Colorimetrische Bestimmung von l-Tyrosin mit Hilfe von schwefelsaurer Mercurisulfat-Natriumnitrit-Lösung: WEISS, *Bio. Z.* 97, 170. Über colorimetrische Bestimmung von l-Tyrosin im Gemisch mit anderen Aminosäuren mit Hilfe einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 12, 245; vgl. dagegen ABDERHALDEN, FUCHS, *H.* 83, 468; A., *H.* 85, 91; JOHNS, JONES, *J. biol. Chem.* 36, 319; GORTNER, HOLM, *Am. Soc.* 42, 1678. Colorimetrische Bestimmung von l-Tyrosin neben Harnsäure mit Hilfe von Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung: HERZFELD, KLINGER, *Bio. Z.* 88, 283. Zur titrimetrischen Bestimmung von Tyrosin mit Brom vgl. PLIMMER, EAVES, *Biochem. J.* 7, 297; AULD, MOSSCROP, *Soc.* 103, 281; SIEGFRIED, REPPIN, *H.* 95, 23.

Salze des l-Tyrosins. $HgC_9H_9O_3N$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung (Dr. BAYER & Co., D. R. P. 267411, 267412; *C.* 1914 I, 89; *Frdl.* 11, 1108, 1109). Etwas löslich in siedender Weinsäurelösung, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalten verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalilaugen. — Über eine Quecksilberverbindung des Tyrosins vgl. a. HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279957; *C.* 1914 II, 1334; *Frdl.* 12, 853. — $4C_9H_{11}O_3N + SnCl_4$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol bei 160° (FICHTER, E. MÜLLER, *C.* 1916 I, 189). Glasartig. — Pikrolonat $C_9H_{11}O_3N + C_{10}H_8O_5N_4$. Schwärzt sich unter Sintern bei 260° (LEVENE, VAN SLYKE, *J. biol. Chem.* 12, 136).

Umwandlungsprodukte des l-Tyrosins.

Krystallinisches Tyrosinanhydrid $[C_9H_9O_2N]_x$. *B.* Entsteht neben dem amorphen Tyrosinanhydrid (s. u.) beim Erhitzen von l-Tyrosin mit Glycerin auf 180—190° (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 24 I, 939; 25 I, 510). Beim Kochen des amorphen Anhydrids mit Diphenylmethan (GR.). — Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei schnellem Erhitzen oberhalb 260°; F: 278° bis 279° (unkorr.). Verkohlt bei höherer Temperatur. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol; 100 g siedender Alkohol lösen ca. 1,5 g. — Geht beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in das amorphe Anhydrid über. Liefert beim Kochen mit Salzsäure l-Tyrosin. — Gibt mit MILLONs Reagens eine rote Färbung.

Amorphes Tyrosinanhydrid $[C_9H_9O_2N]_x$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schmutzig weißes Pulver. Bräunt sich bei 270°; F: 279° (geringe Zersetzung) (GRAZIANI, *R. A. L.* [5] 25 I, 512). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit Diphenylmethan in das krystallinische Anhydrid über. Liefert beim Kochen mit Salzsäure l-Tyrosin. — Gibt mit MILLONs Reagens eine rote Färbung.

Funktionelle Derivate des l-Tyrosins.

Glycerin-α-l-tyrosinäther $C_{12}H_{17}O_5N = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen der aus l-Tyrosin und 2 Mol Natriumäthylat in warmem Alkohol erhaltenen Natrium-Verbindung mit Glycerin-α-monochlorhydrin in Alkohol (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* 65, 59). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 235°, schmilzt bei 245° (unkorr.; Zers.); leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (A., G.). — Bei Einw. von Tyrosinase entsteht eine schwarze amorphe Substanz (A., G.). — Gibt mit MILLONs Reagens eine rote Färbung (A., G.). — $Cu(C_{12}H_{16}O_5N)_2$. Krystalle (A., BAUMANN, *H.* 72, 50).

Glycerin-α.α'-di-l-tyrosinäther $C_{21}H_{26}O_7N_2 = HO \cdot CH[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des l-Tyrosins (vgl. den vorangehenden Artikel) mit α-Dichlorhydrin in Alkohol (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 72, 52). — Amorph. F: ca. 275° (korr.; Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Gibt beim Erwärmen mit MILLONs Reagens eine rote Färbung. — $CuC_{21}H_{24}O_7N_2$. Hellblaue Flocken (aus Wasser).

Glycerin-tri-l-tyrosinäther $C_{30}H_{35}O_9N_3$ = $HO_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des l-Tyrosins mit Trichlorhydrin in Alkohol (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 72, 56). — Nadeln. F: ca. 295° (korr.).

O-p-Toluolsulfonyl-l-tyrosin $C_{16}H_{17}O_5NS$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erwärmen von O.N-Di-p-toluolsulfonyl-l-tyrosin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Einschlußrohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* 48, 99). — Die optische Einheitlichkeit ist fraglich. Nadeln (aus Wasser). Sintert von 180° an; F: ca. 218° (korr.; Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißer 50%iger Essigsäure. $[\alpha]_D^{17}$: —4,6° (in 1n-Salzsäure; p = ca. 6), —11,7° (in 1n-Natronlauge; p = ca. 6).

O-β-Naphthalinsulfonyl-l-tyrosin $C_{19}H_{17}O_5NS$ = $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von O-β-Naphthalinsulfonyl-N-[β-naphthalinsulfonylglycyl]-l-tyrosin mit verd. Salzsäure (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 64, 442). Neben anderen Produkten beim Behandeln von Seidenpepton mit β-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (A., F., *H.* 64, 443). — $C_{19}H_{17}O_5NS+HCl$. Sintert bei 100°, schmilzt bei 170° (Zers.).

[l-Tyrosin]-äthylester $C_{11}H_{15}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ *(S. 612)*. Verhalten gegen salpetrige Säure: CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 351. — Physiologische Wirkung: BARGER, DALE, *C.* 1911 I, 28. — $HgC_{11}H_{14}O_3N$. Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, verd. Säuren und Alkalien (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279957; *C.* 1914 II, 1334; *Frdl.* 12, 853).

Triäthylester des Glycerin-tri-l-tyrosinäthers $C_{36}H_{47}O_9N_3$ = $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH[CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Beim Behandeln von Glycerin-tri-l-tyrosinäther mit alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 72, 57). — $C_{36}H_{47}O_9N_3+3HCl$. Krystalle. F: ca. 83°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol.

O-β-Naphthalinsulfonyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{21}H_{21}O_5NS$ = $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Verestern von O-β-Naphthalinsulfonyl-l-tyrosin mit alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 64, 442). — $C_{21}H_{21}O_5NS+HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 195°. Löslich in heißem Wasser.

[l-Tyrosin]-hydrazid $C_9H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und Hydrazin (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 354). — F: 195,5°. — Gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd und Wasser eine Dibenzalverbindung vom Schmelzpunkt 197°.

N-Methyl-l-tyrosin, Ratanhin, Surinamin $C_{10}H_{13}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ *(S. 612)*. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-O.N-dimethyl-l-tyrosin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Einschlußrohr auf dem Wasserbad (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 377). — Schmilzt unter Zersetzung zwischen 250° und 280° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 33, 1382); zersetzt sich bei 280° (WINTERSTEIN, *H.* 105, 23). $[\alpha]_D^{17}$: +19,8° (in 11%iger Salzsäure; p = 3,7) (F., L.); $[\alpha]_D^{19}$: +18,6° (in 11%iger Salzsäure; c = 2) (G.; vgl. F., L., *B.* 48, 378 Anm.). Unlöslich in Äther und Petroläther (W., *C.* 1919 III, 616). — N-Methyl-l-tyrosin liefert bei Einw. von Fäulnisbakterien N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin (W., *H.* 105, 23). — $Cu(C_{10}H_{12}O_3N)_2$. Dunkelviolette Prismen (G., *M.* 33, 1384); pfirsichrot (W.). F: ca. 270° (Zers.) (W.). — $C_{10}H_{13}O_3N+HCl$. Krystallographisches: G., *M.* 33, 1383.

N-Methyl-[l-tyrosin]-methylester $C_{11}H_{15}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Verestern von N-Methyl-l-tyrosin mit methylalkoholischer Salzsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 33, 1384). — Prismen (aus Essigester). Monoklin (G.). F: 116—117° (G.), 111—112° (korr.) (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 378). Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Aceton (G.).

N-Palmitoyl-l-tyrosin $C_{25}H_{41}O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt [l-Tyrosin]-äthylester mit 1 Mol Palmitinsäurechlorid in Chloroform und verseift das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 65, 64). — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 120°; F: 133°; leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther; $[\alpha]_D^{20}$: +24,4° (in Alkohol; p = 1,8) (A., F.). — Wird im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure übergeführt (A., MASSINI, *H.* 66, 140). — Gibt die MILLONsche Reaktion (A., F.).

O.N-Dipalmitoyl-l-tyrosin $C_{41}H_{71}O_5N$ = $CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitylchlorid und l-Tyrosin in 1n-Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 65, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95—96° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +15,3° (in Alkohol; p = 1,7).

O.N-Distearoyl-l-tyrosin $C_{45}H_{79}O_5N$ = $CH_3\cdot[CH_2]_{16}\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot[CH_2]_{16}\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Tyrosin und Stearinsäurechlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 65, 67). — Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). Schmilzt zwischen 88° und 108°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, kaltem Alkohol, kaltem Eisessig und kaltem Methanol (A., F.). — Vermehrt die Homogentisinsäure-Ausscheidung des Alkaptonurikers (A., MASSINI, *H.* 66, 140).

N-Cinnamoyl-l-tyrosin $C_{18}H_{17}O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifung von N-Cinnamoyl-[l-tyrosin]-äthylester mit Natronlauge (ANDO, *J. biol. Chem.* 38, 8). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 166—167° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: +38,1° (in 1n-Natronlauge; p = 1,7). — Verhalten im Organismus: A.

N-Cinnamoyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{20}H_{21}O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Schütteln von [l-Tyrosin]-äthylester und Cinnamoylchlorid in Chloroform mit Sodalösung (ANDO, *J. biol. Chem.* 38, 8). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 136° (unkorr.).

N-Glycyl-l-tyrosin $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$ *(S. 616)*. *B.* Bei partieller Hydrolyse der Kokons des Ailanthus-Spinners in geringer Menge (ABDERHALDEN, INOUYE, *H.* 80, 202). — Wird durch Bacterium coli (SASAKI, *Bio. Z.* 41, 177) und verschiedene andere Bakterien (S., *Bio. Z.* 47, 465, 472) in Glycin und l-Tyrosin gespalten. Spaltung von Glycyl-l-tyrosin durch Speichel: KOELKER, *H.* 76, 31. — Wird durch Mercuriacetat und Soda in verd. Alkohol fast vollständig gefällt (NEUBERG, KERB, *Bio. Z.* 67, 121). — Über ein Kupfersalz vgl. KOBER, SUGIURA, *J. biol. Chem.* 13, 8.

[d-Alanyl]-glycyl-l-tyrosin $C_{14}H_{19}O_5N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ *(S. 617)*. *B.* Bei der partiellen Hydrolyse von Seidenfibroin mit 70%iger Schwefelsäure bei 25° (ABDERHALDEN, *H.* 72, 1). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 135° gelb, zersetzt sich bei 145° und wird bei 185° braun. $[\alpha]_D^{20}$: +45,1° (in Wasser; p = 10). Unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Chloroform.

Glycerin-α.α'-bis-[N-glycyl-l-tyrosin-äther] $C_{25}H_{32}O_9N_4$ = $HO\cdot CH[CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2]_2$. *B.* Beim Kochen der Natriumverbindung des N-Glycyl-l-tyrosins mit α-Dichlorhydrin in absol. Alkohol (ABDERHALDEN, BAUMANN, *H.* 72, 54). — F: 248°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: +36,6° (in 5%iger Salzsäure; p = 2,4). — Gibt mit MILLONs Reagens einen weißen Niederschlag, beim Erwärmen tritt Rotfärbung auf. — $CuC_{25}H_{30}O_9N_4$. Krystallinisch.

O-β-Naphthalinsulfonyl-N-[β-naphthalinsulfonylglycyl]-l-tyrosin $C_{31}H_{26}O_8N_2S_2$ = $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus N-Glycyl-l-tyrosin und β-Naphthalinsulfochlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 64, 441). — Amorph. Sintert bei 90°, zersetzt sich bei 110°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Chloroform.

N-Glycyl-[l-tyrosin]-methylester $C_{12}H_{16}O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Glycyl-l-tyrosin und Diazomethan in äther. Lösung (GEAKE, NIERENSTEIN, *Biochem. J.* 9, 311). — Nadeln (aus Methanol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas löslich in Wasser. — Gibt beim Schmelzen [Glycyl-l-tyrosin]-anhydrid (Syst. No .3636). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in siedender Kalilauge 4-Oxy-benzoesäure.

N-p-Toluolsulfonyl-l-tyrosin $C_{16}H_{17}O_5NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-p-Toluolsulfonyl-[l-tyrosin]-äthylester mit Natronlauge auf dem Wasserbad (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* 48, 375). — Nadeln oder Prismen (aus 30%igem Alkohol). F: 187—188° (korr.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: —0,9° (in Alkohol; p = 7,3); $[\alpha]_D^{20}$: —8,6° (in 0,5n-Natronlauge; p = 6,4). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus Wasser).

N-β-Naphthalinsulfonyl-l-tyrosin $C_{19}H_{17}O_5NS$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Schütteln der aus l-Tyrosin und 2 Mol Natriumäthylat in Alkohol gewonnenen Natriumverbindung mit β-Naphthalinsulfochlorid in Alkohol + Äther (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* 64, 445). — $NaC_{19}H_{16}O_5NS$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 150°, zersetzt sich bei 175°. — Gibt MILLONs Reaktion.

O.N-Di-p-toluolsulfonyl-l-tyrosin $C_{23}H_{23}O_7NS_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus l-Tyrosin in Natronlauge und p-Toluolsulfochlorid in Äther (E. FISCHER, *B.* 48, 98). — Prismen (aus verd. Alkohol). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid im Rohr auf 100° O-p-Toluolsulfonyl-l-tyrosin und Thio-p-kresol. — $NaC_{23}H_{22}O_7NS_2+2H_2O$. Plättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

O.N-Di-β-naphthalinsulfonyl-l-tyrosin $C_{29}H_{23}O_7NS_2 = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ *(S. 618)*. Wird durch Kochen mit 10%iger Salzsäure nicht verändert (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **64**, 443).

N-p-Toluolsulfonyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{18}H_{21}O_5NS = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und p-Toluolsulfochlorid in Chloroform (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 374). — Nädelchen (aus Chloroform + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: +6,8° (in Alkohol; p = 7,2).

N-β-Naphthalinsulfonyl-[l-tyrosin]-äthylester $C_{21}H_{21}O_5NS = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-β-Naphthalinsulfonyl-l-tyrosin beim Verestern mit alkoh. Salzsäure (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **64**, 446). — F: 140—143°. — Gibt MILLONs Reaktion.

N-p-Toluolsulfonyl-O.N-dimethyl-l-tyrosin $C_{18}H_{21}O_5NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-l-tyrosin beim Behandeln mit Methyljodid und Natronlauge bei 70° (E. FISCHER, LIPSCHITZ, *B.* **48**, 376). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, leicht in Äther, Aceton, Essigester, Chloroform und Eisessig. $[\alpha]_D^{20}$: —26,8° (in Alkohol; p = 6,8). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphoniumjodid auf dem Wasserbad erhält man N-Methyl-l-tyrosin und Thio-p-kresol. — Gibt mit MILLONs Reagens in Alkohol eine gelbrote Färbung und eine Fällung. — Natriumsalz. Blättchen.

O.N-Di-p-toluolsulfonyl-N-methyl-l-tyrosin $C_{24}H_{25}O_7NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf O.N-Di-p-toluolsulfonyl-l-tyrosin in alkal. Lösung (E. FISCHER, *B.* **48**, 99). — Nadeln oder Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 162—163° (korr.). $[\alpha]_D^{18}$: —25,7° (in Alkohol).

[l-Tyrosin]-O.N-di-phosphat $C_9H_{13}O_9NP_2 = (HO)_2PO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf l-Tyrosin in Wasser bei Gegenwart von Magnesiumoxyd unter Kühlung (NEUBERG, OERTEL, *Bio. Z.* **60**, 497). — $Mg_2C_9H_9O_9NP_2$. Weißes Pulver. Löslich in Wasser mit schwach alkal. Reaktion. Die wäßr. Lösung ist schwach rechtsdrehend.

Substitutionsprodukte des l-Tyrosins.

3.5-Dibrom-l-tyrosin $C_9H_9O_3NBr_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 619)*. *B.* {Bromwasserstoffsaures 3.5-Dibrom-l-tyrosin .... (GORUP-BESANEZ, *A.* **125**, 281}; vgl. MÖRNER, *H.* **88**, 125). Entsteht neben 3.5-Dibrom-dl-tyrosin bei der Verseifung von Gorgonin (aus Primnoa-Stielen) mit Barytwasser (M., *H.* **88**, 146). — Krystallwasserfreie Nadeln oder Tafeln mit 2 H_2O (aus Wasser). F: ca. 245° (Zers.); der Schmelzpunkt ist abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. $[\alpha]_D^{20}$: +1,3° (in verd. Salzsäure; c = 5). Löst sich bei 20° in ca. 345 Tln. Wasser. — Beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser entsteht Tyrosin. Ist gegen heiße konzentrierte Salzsäure, siedende Natronlauge und siedendes Barytwasser beständig. — Gibt nicht die PIRIAsche Reaktion auf Tyrosin *(Hptw. Bd. XIV, S. 611)*. Farbreaktionen: M., *H.* **88**, 135.

N-Carbaminyl-3.5-dibrom-l-tyrosin $C_{10}H_{10}O_4N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-l-tyrosin und Kaliumcyanat in Wasser bei 100° (JOHNSON, HOFFMAN, *Am.* **47**, 23). — Platten (aus Alkohol), Würfel oder Prismen (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser. — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure in 5-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzyl]-hydantoin über.

3.5-Dijod-l-tyrosin $C_9H_9O_3NI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$ *(S. 619)*. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein amorphes, jodärmeres Produkt (MACQUAIRE, *C. r.* **154**, 939). Geht beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge in ein Produkt über, das beim Kochen mit verd. Natronlauge 3.5-Dijod-4-methoxy-zimtsäure liefert (WHEELER, JOHNS, *Am.* **43**, 15). — Physiologisches Verhalten: BERTHELOT, *C. r.* **152**, 1324; OSWALD, *H.* **65**, 144; ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 51.

O.N-Dipalmitoyl-3.5-dijod-l-tyrosin $C_{41}H_{69}O_5NI_2 = CH_3\cdot [CH_2]_{14}\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dijod-l-tyrosin und Palmitylchlorid in Natronlauge (ABDERHALDEN, FUNK, *H.* **65**, 66). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt zwischen 55° und 62°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig, Äther und Essigester, sehr schwer löslich in Wasser und Petroläther; unlöslich in verd. Natronlauge und Salzsäure.

Stearolsäuredijodid-Derivat des 3.5-Dijod-l-tyrosins, „N-Dijodelaidyl-3.5-dijod-l-tyrosin" $C_{27}H_{39}O_4NI_4 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot [CH_2]_7\cdot CI:CI\cdot [CH_2]_7\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dijod-l-tyrosin in Natronlauge und dem Chlorid des Stearolsäuredijodids in Äther (ABDERHALDEN, HIRSCH, *H.* **75**, 44). — Sintert bei 92°, F: 170°. Löslich in warmem

Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Glycerin und Olivenöl; schwer löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Verhalten im menschlichen Organismus: A., H., *H.* **75**, 52.

2-Nitro-l-tyrosin $C_9H_{10}O_5N_2$ = $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Bildung geringer Mengen 2-Nitro-l-tyrosin neben 3-Nitro-l-tyrosin bei Einw. von verd. Salpetersäure auf l-Tyrosin vgl. JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1870, 1880.

3-Nitro-l-tyrosin $C_9H_{10}O_5N_2$ = $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 620)*. *B.* Beim Erhitzen von nitriertem Seidenfibroin mit Schwefelsäure (INOUYE, *H.* **81**, 82; JOHNSON, *Am. Soc.* **37**, 2600) oder Salzsäure (J., HILL, *Am. Soc.* **38**, 1395). — F: 237° (J., H.). — Beim Behandeln mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge erhält man das Jodmethylat des N.N-Dimethyl-3-nitro-l-tyrosins und das Salz $C_{24}H_{33}O_{10}N_4 \cdot I$ (s. u. beim Jodmethylat) (J., KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1875). Beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid und Acetanhydrid auf dem Wasserbad entstehen Acetylderivate des 5-[3-Nitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoins (J., K., *Am. Soc.* **37**, 1878). — Gibt beim Erwärmen mit MILLONS Reagens eine rote Färbung (J.; vgl. J., K., *Am. Soc.* **37**, 1875). Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht bei Gegenwart von überschüssigem Natriumcarbonat eine tiefrote Färbung (J.). — $C_9H_{10}O_5N_2$ + HCl. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 237° (J., K.).

Hydroxymethylat des N.N-Dimethyl-3-nitro-l-tyrosins $C_{12}H_{18}O_6N_2$ = $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{17}O_5N_2 \cdot I$. *B.* Entsteht neben dem Salz $C_{24}H_{33}O_{10}N_4 \cdot I$ (s. u.) bei Einw. von Methyljodid auf 3-Nitro-l-tyrosin in heißer methylalkoholischer Kalilauge (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 1875). Gelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus Alkohol). F: 119°. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 3-Nitro-4-oxy-zimtsäure. Gibt die MILLONsche Reaktion. — $C_{24}H_{33}O_{10}N_4 \cdot I$ = $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_3I] \cdot CO \cdot O \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 220—221° (Zers.). Verhält sich gegen Natronlauge wie das vorangehende Jodid.

3.5-Dinitro-l-tyrosin $C_9H_9O_7N_3$ = $HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Salpeterschwefelsäure auf l-Tyrosin unterhalb 10° (JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* **37**, 2168). — Goldgelbe Platten mit 1 H_2O. Wird beim Erwärmen auf 140—150° wasserfrei und färbt sich dabei ziegelrot. Zersetzt sich bei 220—230°. — Gibt beim Erwärmen mit Ammoniumrhodanid und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Verseifen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure 5-[3.5-Dinitro-4-oxy-benzyl]-2-thio-hydantoin. — Gibt nicht die MILLONsche Reaktion. — $NH_4C_9H_8O_7N_3$. Rote Prismen. Zersetzt sich oberhalb 230°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $O_2N \cdot Hg \cdot C_9H_8O_7N_3$. Gelb. Zersetzt sich zwischen 170° und 185°. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — $C_9H_9O_7N_3$ + HCl. Hellgelbe Platten. Zersetzt sich bei 220—230°. Löslich in Wasser.

b) ***Inaktive α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, dl-Tyrosin*** $C_9H_{11}O_3N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 621)*. *B.* Aus l-Tyrosin durch 5-stdg. Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Gefäß auf 170° (MÖRNER, *H.* **88**, 126; vgl. a. EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 398). Beim Erhitzen von [2-Carboxy-benzamino]-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure in Eisessig mit konz. Salzsäure (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1154). Aus 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin bei längerem Kochen mit Barytwasser (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* **45**, 379). Aus 5-Anisal-hydantoin bei 9-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7), rotem Phosphor und Jod (WH., H., *Am.* **45**, 376). — Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 340°, im vorgewärmten Bad bei 295° (WH., H.). Einfluß auf die Zersetzung von Glucose in alkal. Lösung und auf die Inversion von Rohrzucker in saurer Lösung: WATERMAN, *C.* **1918 I**, 706. — Gibt mit Methylal in konz. Salzsäure bei Wasserbadtemperatur 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(3) (PICTET, SPENGLER, *B.* **44**, 2035). Gärende Hefe zerstört die beiden optischen Komponenten gleich stark (EHRLICH, *Bio. Z.* **63**, 398).

O-Methyl-dl-tyrosin $C_{10}H_{13}O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus O-Methyl-N-benzoyl-dl-tyrosin durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 20). — Süß schmeckende Tafeln und Prismen (aus saurer Lösung durch Ammoniak oder Natriumacetat gefällt). F: ca. 295° (Zers.). Schwer löslich in siedender Essigsäure, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in Salzsäure und Ammoniak. — Beim Verfüttern an Katzen tritt im Harn 4-Methoxy-phenylessigsäure auf. Verhalten im Organismus des Alkaptonurikers: D., *J. biol. Chem.* **9**, 151. Liefert in der künstlich durchbluteten Hundeleber Acetessigsäure (WAKEMAN, D., *J. biol. Chem.* **9**, 148).

dl-Tyrosin-isoamylester $C_{14}H_{21}O_3N$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Tyrosin mit amylalkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 352). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 68—70°. Leicht löslich

in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Wasser. — $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 181—182°. Unlöslich in Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

dl-Tyrosinhydrazid $C_9H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus dl-Tyrosinäthylester und Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 353). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. — $C_9H_{13}O_2N_3 + 2HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 235,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N-Methyl-dl-tyrosin $C_{10}H_{13}O_3N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 1.3-Dimethyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin bei 12-stdg. Digerieren mit Barytwasser (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 471). Beim Kochen von O.N-Dimethyl-dl-tyrosin mit Jodwasserstoffsäure (J., N., *Am.* **47**, 473) oder Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (FRIEDMANN, GUTMANN, *Bio. Z.* **27**, 496). — Nadeln (aus wäßrig-alkoholischer Natronlauge durch Essigsäure gefällt). Zersetzt sich je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 265° und 320° (J., N.); Zersetzungspunkt 318° (unkorr.) (FR., G.). — Gibt beim Erhitzen auf ca. 250° N-Methyl-4-oxy-β-phenäthylamin (WINTERSTEIN, *H.* **105**, 23). Liefert beim Behandeln mit Jod und Kalilauge in der Kälte N-Methyl-3.5-dijod-dl-tyrosin (J., N., *Am.* **47**, 474). — Gibt mit einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) eine blaue Färbung (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 369), mit MILLONs Reagens eine rote Färbung (J., N.; FR., G.). Gibt die PIRIAsche Reaktion (J., N.). Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht eine dunkelbraune Färbung (FR., G.).

O.N-Dimethyl-dl-tyrosin, α-Methylamino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{15}O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Methoxybenzylbrommalonsäure mit wenig Wasser auf 120—130° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methylamin-Lösung unter anfänglicher Kühlung (konnte nach diesem Verfahren nicht ganz rein erhalten werden) (FRIEDMANN, GUTMANN, *Bio. Z.* **27**, 495). Aus 1.3-Dimethyl-5-[4-methoxy-benzyl]-hydantoin beim Erhitzen mit Barytwasser (JOHNSON, NICOLET, *Am.* **47**, 472). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens zwischen 220° und 255° (J., N.). — Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (FR., G.,) oder Jodwasserstoffsäure (J., N.) N-Methyl-dl-tyrosin. — Gibt mit MILLONs Reagens allmählich eine dunkelrote Färbung (FR., G.). Mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht eine gelbe Färbung, die bald in Rötlichgelb übergeht (FR., G.).

N-Isopropyliden-dl-tyrosin-isopropylidenhydrazid $C_{15}H_{21}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH[N:C(CH_3)_2]\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von dl-Tyrosinhydrazid mit Aceton auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 355). — Nadeln (aus Aceton). F: 149° bis 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

N-Benzal-dl-tyrosin-benzalhydrazid $C_{23}H_{21}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Tyrosinhydrazid und Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 354). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform.

N-Salicylal-dl-tyrosin-salicylalhydrazid $C_{23}H_{21}O_4N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus dl-Tyrosinhydrazid und Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 355). — Nadeln (aus Benzol.). F: 205—206°. Löslich in heißem Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser und Ligroin.

O-Methyl-N-benzoyl-dl-tyrosin $C_{17}H_{17}O_4N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzimino-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Natriumamalgam in Wasser (DAKIN, *J. biol. Chem.* **8**, 19). — Platten (aus Essigsäure). F: 136° bis 137°. Leicht löslich in Essigsäure, sehr schwer in Wasser.

N-Benzoyl-dl-tyrosinäthylester $C_{18}H_{19}O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tyrosin und alkoh. Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 356). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123°. Leicht löslich in Essigester und heißem Benzol, sehr schwer in Wasser und Äther.

N-Benzoyl-dl-tyrosinisoamylester $C_{21}H_{25}O_4N$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tyrosin und amylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 356). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106—107°. Leicht löslich in Äther, schwer in heißem Wasser.

N-Benzoyl-dl-tyrosinamid $C_{16}H_{16}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von N-Benzoyl-dl-tyrosinazid in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**, 358). Aus N-Benzoyl-dl-tyrosinäthylester und wäßr. Ammoniak (CU.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232—233°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

N-Benzoyl-dl-tyrosinanilid $C_{22}H_{20}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tyrosinazid und Anilin in Äther (CURTIUS, *J. pr.* [2] **95**,

359). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 212°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

N-Benzoyl-dl-tyrosinhydrazid $C_{16}H_{17}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-dl-tyrosinäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229—230°. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol. — **Hydrochlorid.** F: 180—183°.

N-Benzoyl-dl-tyrosin-isopropylidenhydrazid $C_{19}H_{21}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:C(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von N-Benzoyl-dl-tyrosinhydrazid mit Aceton (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 358). — Nadeln (aus Aceton). F: 215—216°. Unlöslich in Benzol und Wasser, leicht löslich in Alkohol.

N-Benzoyl-dl-tyrosin-benzalhydrazid $C_{23}H_{21}O_3N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Benzoyl-dl-tyrosinhydrazid mit Benzaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 357). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250—251°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin und Chloroform.

N-Benzoyl-dl-tyrosin-salicylalhydrazid $C_{23}H_{21}O_4N_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von N-Benzoyl-dl-tyrosinhydrazid mit Salicylaldehyd (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 243° bis 244°. Unlöslich in Wasser, Chloroform und Ligroin.

N-Benzoyl-dl-tyrosinazid $C_{16}H_{14}O_3N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot N_3$. *B.* Aus salzsaurem N-Benzoyl-dl-tyrosinhydrazid in Wasser beim Behandeln mit Natriumnitrit (CURTIUS, *J. pr.* [2] 95, 358). — Weißer Niederschlag. F: 72—73° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol. — Verpufft beim Erhitzen schwach. Bei Einw. von Natronlauge entsteht N-Benzoyl-dl-tyrosin. Beim Kochen mit Alkohol erhält man [α-Benzamino-β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-carbamidsäureäthylester (Ergw. Bd. IX, S. 104).

α-Ureido-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Carbaminyl-dl-tyrosin $C_{10}H_{12}O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ *(vgl. S. 622)*. *B.* Aus dl-Tyrosin und Kaliumcyanat in heißer wäßr. Lösung (WHEELER, HOFFMAN, *Am.* 45, 379). — Prismen. F: 172° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure in 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin über.

α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Carboxymethylcarbaminyl-dl-tyrosin $C_{12}H_{14}O_6N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) oder ihrem Äthylester mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* 39, 1266). — F: ca. 220—224° (Zers.). — Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser teilweise, beim Erhitzen vollständig in 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) über. — $K_2C_{12}H_{12}O_6N_2$. Krystalle.

α-Ureido-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, O-Methyl-N-carbaminyl-dl-tyrosin $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von 5-Anisal-hydantoin mit Natriumamalgam in Natronlauge bei 70—80° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* 34, 1056). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser). F: 156°.

α-[ω-Carboxymethyl-ureido]-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, O-Methyl-N-carboxymethylcarbaminyl-dl-tyrosin $C_{13}H_{16}O_6N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)-äthylester mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (JOHNSON, HAHN, *Am. Soc.* 39, 1263). Beim Erhitzen von 5-Anisal-hydantoin-essigsäure-(3) mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (HAHN, BURT, *Am. Soc.* 39, 2471). — Tafeln (aus Wasser). F: 166° (Zers.) (H., B.). — Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entsteht 5-[4-Methoxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3) (J., H.). — $Na_2C_{13}H_{14}O_6N_2$. Niederschlag (aus verd. Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bis 300° (H., B.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure. — $K_2C_{13}H_{14}O_6N_2$. Löslich in Wasser, unlöslich in heißem Alkohol (J., H.).

3.5-Dichlor-dl-tyrosin $C_9H_9O_3NCl_2$ = $HO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei Einw. von Barytwasser auf 5-[3.5-Dichlor-4-oxy-benzyl]-hydantoin (WHEELER, HOFFMAN, JOHNSON, *J. biol. Chem.* 10, 153). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: ca. 252° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol; löslich in ca. 25 Tln. Wasser. — Wird von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure unter Chlor-Entwicklung zersetzt. — Wird aus schwefelsaurer Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt. Gibt nicht die MILLONsche Reaktion. — **Salze:** WH., H., J. — $C_9H_9O_3NCl_2+HCl$. Prismen. F: 260—265° (Zers.).

3-Brom-dl-tyrosin $C_9H_{10}O_3NBr$ = $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von O-Methyl-3-brom-dl-tyrosin mit Bromwasserstoffsäure (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.*

34, 1065). — Süß schmeckende Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 247—248° (Zers.). — $C_9H_{10}O_3NBr + HBr$. F: 190—191° (Zers.).

O-Methyl-3-brom-dl-tyrosin $C_{10}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-[3-Brom-4-methoxy-benzyl]-hydantoin durch Erhitzen mit Barytwasser auf 147° bis 155° (JOHNSON, BENGIS, *Am. Soc.* 34, 1064). — Tafeln (aus Wasser). F: 235—236° (Zers.).

3.5-Dibrom-dl-tyrosin $C_9H_9O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Bromdampf auf dl-Tyrosin (MÖRNER, *H.* 88, 125). Entsteht bei der Verseifung von Gorgonin (aus Primnoa-Stielen) mit Barytwasser oder konz. Salzsäure (M., *H.* 88, 139, 152). — Prismen oder Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verwittert im Exsiccator. F: ca. 245° (Zers.); der Schmelzpunkt ist abhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Löst sich bei 20° in ca. 590 Tln. Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert sauer gegen Lackmus. Verhält sich gegen Natronlauge (Phenolphthalein als Indicator) wie eine einbasische Säure. Wird aus ammoniakalischer Lösung durch Kohlensäure nicht gefällt. — Gibt nicht die PIRIAsche Reaktion.

3.5-Dijod-dl-tyrosin, Jodgorgosäure $C_9H_9O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 622)*. Verhalten im Organismus des Kaninchens: OSWALD, *H.* 65, 153.

3.5-Dijod-tyrosin, das seiner Bildungsweise zufolge wahrscheinlich teilweise oder völlig racemisiert ist, wurde erhalten durch Einw. von siedendem Barytwasser auf Spongin (aus Badeschwamm) (WHEELER, MENDEL, *J. biol. Chem.* 7, 7; OSWALD, *H.* 75, 358) und auf die Jodeiweißpräparate Jodalbacid (O., *H.* 70, 311), Jodglidin (O., *H.* 71, 200) und Jodcasein (O., *H.* 74, 296).

$HgC_9H_8O_3NI_2$. Braungelber Niederschlag. Unlöslich in organischen Flüssigkeiten (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 279957; *C.* 1914 II, 1334; *Frdl.* 12, 853).

α-Amino-β-[3.5-dijod-4-(3.5-dijod-4-oxy-phenoxy)-phenyl]-propionsäure, O-[3.5-Dijod-4-oxy-phenyl]-3.5-dijod-dl-tyrosin, dl-Thyroxin $C_{15}H_{11}O_4NI_4 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 300; H., BARGER, *Biochem. J.* 21, 169. — Zusammenfassende Literatur: E. C. KENDALL, Thyroxine [New York 1929]; J. HOUBEN, Fortschritte der Heilstoffchemie 2. Abt. Bd. II [Berlin-Leipzig 1932], S. 954. — Gewinnung aus Schilddrüsen: KENDALL, *J. biol. Chem.* 39, 135; K., SIMONSEN, *J. biol. Chem.* 80, 360; HARINGTON, *Biochem. J.* 20, 293. — Krystalle. F: 231° (Zers.) (H., B., *Biochem. J.* 21, 180), ca. 250° (K., OSTERBERG, *J. biol. Chem.* 40, 265). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak, in wäßrigen und alkoholischen Alkalilaugen, sehr schwer löslich in kalten verdünnten Alkalicarbonat-Lösungen, leichter in sehr verd. Alkalicarbonat-Lösungen bei 100° (K., O., *J. biol. Chem.* 40, 265, 271). — Bei Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung in verd. Natronlauge oder beim Erhitzen mit starker Natronlauge auf 110° wird Jod abgespalten (K., O., *J. biol. Chem.* 40, 306, 307). Umsetzung mit Kaliumcyanat in saurer Lösung: K., O., *J. biol. Chem.* 40, 327. — **Salze:** K., O., *J. biol. Chem.* 40, 315.

N-Methyl-3.5-dijod-dl-tyrosin $C_{10}H_{11}O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-dl-tyrosin durch Einw. von 2 Mol Kalilauge und 4 Atomen Jod (JOHNSON, NICOLET, *Am.* 47, 474; vgl. a. GOLDSCHMIEDT, *M.* 34, 661). — Fast farblose Nadeln (aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt). Zersetzt sich zwischen 200° und 210° je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens (J., N.), bei 207° (G.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren und Ammoniak (J., N.). — Wird durch kalte verdünnte Salpetersäure nicht zersetzt; bei Einw. von konz. Salpetersäure in der Kälte wird sofort Jod abgespalten (J., N.). — Wird durch Phosphorwolframsäure aus verdünnter schwefelsaurer Lösung gefällt (J., N.). Gibt mit einer Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* 12, 239) eine blaue Färbung (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* 16, 369). Gibt nicht die MILLONsche Reaktion (J., N.).

N-Acetyl-thyroxin $C_{17}H_{13}O_5NI_4 = HO \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. ASHLEY, HARINGTON, *Biochem. J.* 23, 1178, 1181. — *B.* Durch Erwärmen von O.N-Diacetyl-thyroxinäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KENDALL, OSTERBERG, *J. biol. Chem.* 40, 324; vgl. A., H.).

O.N-Diacetyl-thyroxinäthylester $C_{21}H_{19}O_6NI_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot O \cdot C_6H_2I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ASHLEY, HARINGTON, *Biochem. J.* 23, 1178. — *B.* Aus Thyroxin und Acetanhydrid in alkoh. Natronlauge (KENDALL, OSTERBERG, *J. biol. Chem.* 40, 323). — Nadeln. F: 216—217° (A., H.), ca. 230° (K., O.).

α-Amino-β-[4-mercapto-phenyl]-propionsäure, „Thiotyrosin“ $C_9H_{11}O_2NS = HS \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus Diphenyldisulfid-4.4′-bis-[α-amino-β-propionsäure] durch Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* 12, 194). — Farblose, amorphe Masse. F: ca. 250° (Zers.); löslich in heißem Wasser und in

Eisessig, unlöslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Petroläther (J., BR.). — Thiotyrosin gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (LEWIS, NICOLET, *J. biol. Chem.* **16**, 371). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine purpurfarbene Lösung (J., BR.). — $C_9H_{11}O_2NS + HCl$. Prismen (aus 20%iger Salzsäure). F: 249° (Zers.) (J., BR.).

Diphenyldisulfid-4.4′-bis-[α-amino-β-propionsäure], „Thiotyrosindisulfid" $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2 = [HO_2C \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Beim Kochen von 5-[4-Mercapto-benzyl]-hydantoin oder 5-[4-Äthylxanthogen-benzyl]-hydantoin mit Barytwasser unter Luftzutritt (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 191). — Krystalle (aus Wasser). F: 278° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Eisessig, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure „Thiotyrosin". Bei Einw. von Kaliumcyanat auf das salzsaure Salz entsteht Bis-{4-[hydantoyl-(5)-methyl]-phenyl}-disulfid (Syst. No. 3636). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine purpurfarbene Lösung, die auf Zusatz von Wasser entfärbt wird. — $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich gegen 278°. — $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2 + H_2SO_4$. Prismen (aus verd. Schwefelsäure).

Diphenyldisulfid-4.4′-bis-[α-benzamino-β-propionsäure], „N.N′-Dibenzoyl-thiotyrosindisulfid" $C_{32}H_{28}O_6N_2S_2 = [HO_2C \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot S-]_2$. *B.* Aus „Thiotyrosindisulfid" (s. o.) und Benzoylchlorid in Sodalösung (JOHNSON, BRAUTLECHT, *J. biol. Chem.* **12**, 193). — Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich gegen 200°.

α-Amino-β-[3-amino-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3.α-Diamino-hydro-p-cumarsäure, 3-Amino-tyrosin $C_9H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. Linksdrehende Form, 3-Amino-l-tyrosin *(S. 622)*. Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung und mit Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäure-Lösung (vgl. FOLIN, DENIS, *J. biol. Chem.* **12**, 239) blaue Färbungen (FUNK, MACALLUM, *Biochem. J.* **7**, 357).

4. ***Aminoderivate der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-β-oxy-β-phenyl-propionsäure, α-Amino-β-phenyl-hydracrylsäure, β-Phenyl-serin $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ *(S. 623)*. Geht bei der Verfütterung an Hunde in den Harn als Hippursäure über (KNOOP, *H.* **89**, 152).

5. ***Aminoderivat der α-Oxy-β-phenyl-propionsäure*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$.

β-Methylamino-α-oxy-β-phenyl-propionsäure, β-Methylamino-β-phenyl-milchsäure $C_{10}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propionsäure oder α-Chlor-β-acetoxy-β-phenyl-propionsäure und wäßr. Methylaminlösung bei Zimmertemperatur (KNOOP, *B.* **52**, 2269). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 250° und wird bei 272° völlig zersetzt. — Bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lösung entsteht α-Methylamino-phenylessigsäure.

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivate der β-[2-Oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 8-Methyl-cumarin beim Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (POSNER, HESS, *B.* **46**, 3823). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 184—185° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; löslich in Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 4-Acetamino-8-methyl-dihydrocumarin. — $AgC_{10}H_{12}O_3N$. Sehr zersetzlicher Niederschlag. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 130—135°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_3N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und alkoh. Salzsäure (POSNER, HESS, *B.* **46**, 3825). — $C_{12}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 99—104°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Benzamino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{17}O_4N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (POSNER,

HESS, *B.* 46, 3824). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 166—169°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Benzol; löslich in Alkalien und Sodalösung, unlöslich in Säuren.

β-Benzamino-β-[2-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge in der Kälte (POSNER, HESS, *B.* 46, 3824). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Sintert bei 71—76°. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, löslich in kaltem Äther.

β-Ureido-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad (POSNER, HESS, *B.* 46, 3825). — Krystalle (aus Wasser oder Methanol). Zersetzt sich bei 210—217°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol; löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

2. ***Aminoderivate der β-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

α-Amino-β-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure, 3-Methyl-tyrosin $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* 91, 201). — Prismen (aus Wasser). F: 277° (unkorr.). In Wasser leichter löslich als Tyrosin. — Verhalten im Organismus des Kaninchens: FR., H., *H.* 91, 202; im Organismus des Alkaptonurikers: FR., H., *H.* 89, 122. — Gibt mit MILLONs Reagens, besonders in der Wärme, eine intensive rote Färbung.

α-Benzamino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{18}H_{19}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzimino-β-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure (Ergw. Bd. X, S. 466) durch Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* 91, 201). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148—149°.

3. ***Aminoderivate der β-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure*** $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 6-Methyl-cumarin beim Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (POSNER, HESS, *B.* 46, 3830). — Nadeln (aus Wasser). F: 198—202° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 4-Diacetylamino-6-methyl-dihydrocumarin (?). — $AgC_{10}H_{12}O_3N$. Weißer, äußerst lichtempfindlicher Niederschlag. — $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$. Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei 157°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthylester $C_{12}H_{17}O_3N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Amino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und alkoh. Salzsäure (POSNER, HESS, *B.* 46, 3833). — $C_{12}H_{17}O_3N + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich bei 149—150°. Leicht löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Benzamino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{17}O_4N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid in überschüssiger Natronlauge (POSNER, HESS, *B.* 46, 3832). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—175° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Äther, sehr schwer in kaltem Wasser und Petroläther; löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

β-Benzamino-β-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (POSNER, HESS, *B.* 46, 3832). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—109° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther; löslich in Alkalien und Sodalösung, unlöslich in verd. Säuren.

β-Benzamino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{21}O_4N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus β-Benzamino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure oder β-Benzamino-β-[6-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (POSNER, HESS, *B.* 46, 3832). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

β-Ureido-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus β-Amino-β-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propionsäure beim Erwärmen mit Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbad (POSNER, HESS, *B.* 46,

3832). — Krystalle (aus Wasser). F: 149° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser; löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit starker Salzsäure 4-[6-Oxy-3-methyl-phenyl]-dihydrouracil.

4. *Aminoderivate der β-[2-Oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure* $C_{10}H_{12}O_3$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CH_2·CH_2·CO_2H.

β-Amino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{10}H_{13}O_3N$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CH(NH_2)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus 7-Methyl-cumarin beim Kochen mit alkoh. Hydroxylamin-Lösung (Posner, Hess, *B.* 46, 3826). — Krystallpulver (aus Wasser). F: 215—216° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in verd. Säuren, Alkalien und Ammoniak. — $C_{10}H_{13}O_3N$ + HCl. Pulver. Zersetzt sich bei 180° bis 186°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

β-Benzamino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{17}O_4N$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CH(NH·CO·C_6H_5)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge (Posner, Hess, *B.* 46, 3827). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—187° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther; löslich in Alkalien und Sodalösung, unlöslich in verd. Säuren.

β-Benzamino-β-[2-benzoyloxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{24}H_{21}O_5N$ = C_6H_5·CO·O·$C_6H_3(CH_3)$·CH(NH·CO·C_6H_5)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure und Benzoylchlorid in Natronlauge (Posner, Hess, *B.* 46, 3828). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145—148° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser; löslich in Alkalien und Sodalösung, unlöslich in Säuren.

β-Benzamino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäureäthylester $C_{19}H_{21}O_4N$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CH(NH·CO·C_6H_5)·CH_2·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus β-Benzamino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure oder β-Benzamino-β-[2-benzoyloxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (Posner, Hess, *B.* 46, 3828). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 155—159° (Zers.). Löslich in Alkali.

β-[ω-Phenyl-ureido]-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure $C_{17}H_{18}O_4N_2$ = HO·$C_6H_3(CH_3)$·CH(NH·CO·NH·C_6H_5)·CH_2·CO_2H. *B.* Aus β-Amino-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-propionsäure und Phenylisocyanat in Natronlauge (Posner, Hess, *B.* 46, 3829). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 169—171° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser; löslich in Alkalien und Sodalösung, unlöslich in verd. Säuren.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. *Aminoderivat der 4-Oxy-zimtsäure* $C_9H_8O_3$ = HO·C_6H_4·CH:CH·CO_2H.

3-Amino-4-oxy-zimtsäure, 3-Amino-p-cumarsäure $C_9H_9O_3N$ = HO·$C_6H_3(NH_2)$·CH:CH·CO_2H. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-zimtsäure mit Zinn und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (Johnson, Kohmann, *Am. Soc.* 37, 1877). — $C_9H_9O_3N$ + HCl. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich zwischen 225° und 240°.

2. *Aminoderivat der α-Oxy-β-phenyl-acrylsäure (α-Oxy-zimtsäure)* $C_9H_8O_3$ = C_6H_5·CH:C(OH)·CO_2H.

Bis-[4-dimethylamino-α-carboxy-styryl]-disulfid $C_{22}H_{24}O_4N_2S_2$ = [$(CH_3)_2N$·C_6H_4·CH:C(CO_2H)·S—$]_2$. *B.* Bei Einw. von Jod auf 4-Dimethylamino-α-mercapto-zimtsäure (S. 692) in Alkohol (Andreasch, *M.* 39, 439). — Orangerote Tafeln. F: 198°. Sehr schwer löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform; löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe.

4-Dimethylamino-α-phenylsulfon-zimtsäurenitril $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ = $(CH_3)_2N$·C_6H_4·CH:C(SO_2·C_6H_5)·CN *(S. 627)*. Die Krystalle fluorescieren zinnoberrot, die Lösungen fluorescieren schwach grün (Kauffmann, *B.* 50, 1618).

c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. *Aminoderivat der 4-Oxy-naphthoesäure-(1)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

3-Amino-4-oxy-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-naphthoesäure-(1) mit $Na_2S_2O_4$ in Natronlauge (HELLER, *B.* 45, 677). — F: 143° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, sonst schwer löslich. Schwer löslich in heißem Wasser mit roter Farbe, die allmählich in Violett übergeht. — Gibt bei der Oxydation mit starker Salpetersäure Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(4). — Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft grün. Die Lösung in verd. Alkohol gibt mit Ferrichlorid eine blutrote Färbung. — $C_{11}H_9O_3N + HCl$. Hygroskopisch.

2. *Aminoderivat der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

4-Amino-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 629*). *B.* Durch Einw. von diazotierter Sulfanilsäure auf 1-Oxy-naphthoesäure-(2) in Sodalösung und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub und Essigsäure (WEIL, HEERDT, *B.* 55, 227). {Man löst 1-Oxy-naphthoesäure-(2) . . . (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 20, 1275}; vgl. a. W., H.). — Zersetzt sich bei 230°.

3. *Aminoderivat der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$.

4-Amino-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 629*). *B.* Durch Einw. von diazotierter Sulfanilsäure auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in Sodalösung und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Zinkstaub und Essigsäure (WEIL, HEERDT, *B.* 55, 226). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Borsäure in Gegenwart von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3 2-Formyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin.

d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Aminoderivate der 4-Oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

4′-Methylamino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Methylanilin mit 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure oder mit 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193°.

4′-Dimethylamino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{19}O_3N = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kondensation von Dimethylanilin mit 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure oder mit 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Schuppen (aus Alkohol). F: 195°.

4′-Diäthylamino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{23}O_3N = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-5-chlor-methyl-benzoesäure und Diäthylanilin bei 70—100° (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 171°.

2′-Chlor-4′-diäthylamino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{22}O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von N.N-Diäthyl-3-chlor-anilin mit 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure oder mit 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152°.

2'.6'-Dichlor-4'-diäthylamino-4-oxy-5-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{19}H_{21}O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von N.N-Diäthyl-3.5-dichlor-anilin mit 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure oder mit 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230°.

$HO \cdot C_6H_2(CO_2H)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot N(C_2H_5)_2$

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. ***Aminoderivat der 4'-Oxy-2.5'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3')*** $C_{16}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

4-Dimethylamino-4'-oxy-2.5'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3') $C_{18}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Dimethyl-m-toluidin mit 2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzoesäure oder mit 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Blättchen (aus Alkohol). F: 167°.

$HO \cdot C_6H_2(CO_2H)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$

2. ***Aminoderivat der 4-Oxy-5.3'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3)*** $C_{16}H_{16}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

4'-Äthylamino-4-oxy-5.3'-dimethyl-diphenylmethan-carbonsäure-(3) $C_{18}H_{21}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzoesäure oder deren Anhydroverbindung mit Äthyl-o-toluidin und Salzsäure auf 110—120° (GEIGY A. G., D. R. P. 236046; *C.* 1911 II, 242; *Frdl.* 10, 203). — Prismen (aus Alkohol). F: 184°.

$HO \cdot C_6H_2(CO_2H)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$

e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivat der α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

α-[4-Amino-phenyl]-β-[2-methoxy-phenyl]-acrylsäurenitril, 2-Methoxy-α-[4-amino-phenyl]-zimtsäurenitril $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril in Eisessig mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* 50, 1621). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Sehr leicht löslich in Essigester, leicht in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Die Krystalle zeigen grüngelbe, die Lösungen in Alkohol gelbgrüne, in Essigester und Äther blaugrüne, in Benzol und Chloroform blaue Fluorescenz.

2. ***Aminoderivat der α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-acrylsäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_5$.

α-[4-Amino-phenyl]-β-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäurenitril, 4-Methoxy-α-[4-amino-phenyl]-zimtsäurenitril $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Methoxy-α-[4-nitro-phenyl]-zimtsäurenitril in Eisessig mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (KAUFFMANN, *B.* 50, 1622). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°. Die Krystalle zeigen grüngelbe, die Lösungen in Pyridin und Alkohol grüne, in Aceton blaue, in Äther violettblaue Fluorescenz.

f) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Aminoderivate der 3-Oxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2) $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$.

3-Oxy-4-[α-amino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{19}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester in Benzol (FRIEDL, *M.* 31, 928). — Blaßgelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol.

$C_{10}H_5(CO_2 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$

3-Oxy-4-[α-anilino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{21}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Anilin in Benzol auf dem Wasserbad (FRIEDL, *M.* 31, 929). — Prismen (aus Chloroform). F: 214°. — $C_{25}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 175° (Zers.).

3-Oxy-4-[α-benzylamino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{23}O_3N = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Benzylamin auf dem Wasserbad (ROSLAV, *M.* 34, 1509). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 105—106°. Sehr schwer löslich in Methanol, leicht in anderen Lösungsmitteln. — Gibt mit Ferrichlorid eine violettschwarze Färbung. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine rötliche Färbung, die beim Erhitzen in Rot übergeht. — $C_{26}H_{23}O_3N + HCl$. Krystallinisches Pulver. F: 172° (Zers.).

3-Oxy-4-[α-ureido-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Harnstoff in Aceton (ROSLAV, *M.* 34, 1508). — Blaßgelbe Prismen (aus Aceton). F: 194—195°. Sehr schwer löslich in Aceton, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette, mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-anilino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{25}H_{20}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Anilin in Benzol (SEIB, *M.* 34, 1578). — Citronengelbe Tafeln mit $^1/_2$ C_6H_6 (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei ca. 199—201°. Löslich in heißem Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroin. — Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von konz. Salpetersäure allmählich in Grün übergeht. Gibt mit heißer Überchlorsäure eine dunkelrote Färbung. — $C_{25}H_{20}O_5N_2 + HCl$. Nädelchen. F: ca. 168—171°. Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.

3-Oxy-4-[4-nitro-α-benzylamino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{22}O_5N_2 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-nitro-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Benzylamin in Benzol (SEIB, *M.* 34, 1582). — Fast farblose Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). F: 152° bis 153°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Petroläther, schwer in Alkohol. — Schwer löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen kirschrot, bei nachfolgendem Zusatz von Salpetersäure blaßgrün. Mit Ferrichlorid in Alkohol erhält man eine dunkel olivgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht.

2. Aminoderivat der 3-Oxy-4-[4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2) $C_{19}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H$.

3-Oxy-4-[α-anilino-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Anilin auf 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester oder auf 3-Oxy-4-[α-brom-4-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (REBEK, *M.* 34, 1539). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 210—211,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Essigester und Ligroin. — Gibt mit konz. Schwefelsäure allmählich eine blauviolette Färbung, die bei Zusatz von Salpetersäure in Smaragdgrün übergeht. Gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

$\cdot CO_2\cdot CH_3$, $\cdot OH$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot NH\cdot C_6H_5$

g) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. *Aminoderivat der 3-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4)* $C_{20}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$.

4′.4″-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(4) $C_{24}H_{26}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 4′.4″-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethans mit Kohlendioxyd unter Druck auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 286744; *C.* 1915 II, 772; *Frdl.* 12, 214). — Farbloses Pulver. Färbt sich bald grünlich. Löslich in verd. Sodalösung und in Mineralsäuren.

$[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

2. *Aminoderivate der Triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)* $C_{20}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(4) $C_{24}H_{26}O_3N_2$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man behandelt 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(4) mit Mangandioxydhydrat in verd. Schwefelsäure und versetzt das entstandene saure Sulfat (s. u.) mit Kalilauge (RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] **91**, 354). — Fast farblose Nadeln (aus Äther). Bräunt sich bei 230°, ist bei 268° geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in verd. Säuren beim Erwärmen mit grüner Farbe. Färbt sich an der Luft grün. — Färbt in saurer Lösung Wolle und gebeizte Baumwolle gelblichgrün. — $KC_{24}H_{25}O_3N_2$. Gelbliche Masse. — Neutrales schwefelsaures Farbsalz $[C_{24}H_{25}O_2N_2]_2SO_4$. Bronzefarbiger Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Schwerer löslich in Wasser als das saure Sulfat. — Saures schwefelsaures Farbsalz $[C_{24}H_{25}O_2N_2]O\cdot SO_3H$. Bronzefarbige Flocken (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung. Ziemlich leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(4)-nitril $C_{24}H_{25}ON_3$ = $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man behandelt 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(4)-nitril mit Mangandioxydhydrat in verd. Schwefelsäure bei 40—60° und versetzt das entstandene Sulfat mit Kalilauge (RASSOW, GRUBER, *J. pr.* [2] **91**, 348). — Krystalle (aus Äther oder hochsiedendem Petroläther). F: 132° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Färbt in saurer Lösung Wolle und gebeizte Baumwolle gelblichgrün. — $C_{24}H_{25}ON_3 + 2HCl$. Graues, amorphes Pulver. Geht an der Luft leicht in das Farbsalz über. — Salzsaures Farbsalz $[C_{24}H_{24}N_3]Cl$. *B.* Aus dem Dihydrochlorid des Carbinols durch mehrfaches Fällen der alkoh. Lösung mit Äther unter Luftzutritt (R., GR.). Bronzefarbige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol mit intensiv grüner Farbe. — Pikrinsaures Farbsalz $[C_{24}H_{24}N_3]O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Bronzefarbiges krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 188—190°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Färbt sich an der Luft dunkelgrün.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_4$.

1. *Aminoderivate der 2.4-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$.

5-Amino-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Amino-β-resorcylsäure $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 634*). Das Hydrochlorid spaltet beim Kochen mit Wasser langsam Kohlendioxyd ab (v. HEMMELMAYR, *M.* **34**, 380).

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH, OH (unten), H_2N]

3-Brom-5-amino-2.4-dioxy-benzoesäure, 3-Brom-5-amino-β-resorcylsäure $C_7H_6O_4NBr = H_2N\cdot C_6HBr(OH)_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-5-nitro-2.4-dioxy-benzoesäure mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad oder mit Zinn und Bromwasserstoffsäure (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 1). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, leichter beim Erwärmen. — Wird durch heißes Wasser zersetzt (v. H., *M.* **34**, 381; **35**, 3). Das Hydrobromid liefert beim Diazotieren mit Kaliumnitrit in heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure Anhydro-[3-brom-2.4-dioxy-benzoesäure-diazohydroxyd-(5)] (Syst. No. 2201). — $C_7H_6O_4NBr + HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 200° allmählich unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert; beim Kochen tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung und Entwicklung von Kohlendioxyd ein. — $C_7H_6O_4NBr + HBr$. Krystalle.

2. *Aminoderivat der 2.5-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$.

3-Amino-2.5-dioxy-benzoesäure, 6-Amino-hydrochinon-carbonsäure-(2), 3-Amino-gentisinsäure $C_7H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-gentisinsäure mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. HEMMELMAYR, *M.* **35**, 5). — Blättchen

[Strukturformel: Benzolring mit CO_2H (oben), OH, NH_2, HO]

(aus Wasser). Zersetzt sich bei 204°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Sodalösung; die Lösung zersetzt sich rasch unter Dunkelfärbung. — $C_7H_7O_4N + HCl$. Tafeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. *Aminoderivate der 3.4-Dioxy-benzoesäure* $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$.

2-Acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Acetamino-veratrumsäure $C_{11}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel *(S. 635)*. Tafeln oder Nadeln. Zersetzt sich bei 195—196° (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 74). — Liefert bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure je nach den Bedingungen ausschließlich 6-Nitro-2-acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure oder außerdem 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol und geringe Mengen von Nadeln, die sich bei 191° zersetzen (G., S., R., *Soc.* 111, 74, 78). Gibt bei längerer Einw. von Brom in Eisessig im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur 5-Brom-2-acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure und geringe Mengen einer Substanz vom Schmelzpunkt ca. 168°; mit Brom in Chloroform erhält man 5-Brom-2-acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure und geringe Mengen 4(oder 5)-Brom-3-acetamino-veratrol (S., R., *Soc.* 113, 788).

[Formel: CO_2H; $\cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$; $\cdot O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$]

5-Brom-2-amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-2-amino-veratrumsäure $C_9H_{10}O_4NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen des Acetylderivats (s. u.) mit Salzsäure oder konz. Schwefelsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 788). — Prismen (aus Alkohol). F: 158—159°. — Läßt sich durch Diazotieren in 5-Brom-veratrumsäure überführen.

5-Brom-2-acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Brom-2-acetamino-veratrumsäure $C_{11}H_{12}O_5NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von Brom auf 2-Acetamino-veratrumsäure in Eisessig oder Chloroform bei Zimmertemperatur (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 788). — Nadeln (aus Essigester). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, weniger löslich in Wasser, Benzol und Äther, sehr schwer in Petroläther.

6-Nitro-2-amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitro-2-amino-veratrumsäure $C_9H_{10}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Aus der Acetylverbindung (s. u.) beim Erhitzen mit der 3-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 75). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 194° bis 195°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Wasser, Benzol und Chloroform. Löst sich in konz. Mineralsäuren und scheidet sich beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser wieder aus.

6-Nitro-2-acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitro-2-acetamino-veratrumsäure $C_{11}H_{12}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 3 g 2-Acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure mit einem Gemisch von 6 cm³ konz. Schwefelsäure und 9 cm³ Salpetersäure (D: 1,4) in der Kälte (GIBSON, SIMONSEN, RAU, *Soc.* 111, 74). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform und Essigester, leichter in Aceton und heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Spaltet beim Behandeln mit der 3-fachen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad die Acetylgruppe ab. Liefert beim Kochen mit 50%iger Salzsäure 5-Nitro-3-amino-veratrol. Einw. von Alkali: G., S., R. — $AgC_{11}H_{11}O_7N_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 5-Amino-veratrumsäure $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Bariumsalz der 5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoesäure durch Reduktion mit Ferrohydroxyd in alkal. Lösung (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 24). — Zersetzt sich an der Luft sehr schnell unter Dunkelfärbung. — $C_9H_{11}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + konz. Salzsäure oder aus feuchtem Aceton + Essigester). Zersetzt sich bei 235°. — $2C_9H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Färbt sich von ca. 180° an allmählich dunkel, ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Wasser.

[Formel: CO_2H; $H_2N \cdot$; $\cdot OCH_3$; OCH_3]

5-Amino-3-methoxy-4-benzoyloxy-benzoesäuremethylester, O-Benzoyl-[5-amino-vanillinsäuremethylester] $C_{16}H_{15}O_5N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Benzoyl-5-nitro-vanillinsäuremethylester mit Zinn und absolut-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (v. KONEK, PACSU, *B.* 51, 863). — Krystalle (aus Alkohol). F: 188—190°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Färbt sich bei ca. 200° rot, zersetzt sich bei 236—240°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

5 - Acetamino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure, 5 - Acetamino - veratrumsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylieren von 5-Amino-veratrumsäure-hydrochlorid (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 25). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 126°; schmilzt wasserfrei bei 188° (S., R., *Soc.* 113, 25). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung 6-Nitro-5-acetamino-veratrumsäure und 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol (S., R., *Soc.* 113, 25). Bei Einw. der berechneten Menge Brom in Eisessig erhält man 2-Brom-5-acetamino-veratrumsäure (S., R., *Soc.* 113, 789).

2-Brom-5-amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Brom-5-amino-veratrumsäure $C_9H_{10}O_4NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 789; S., Priv.-Mitt.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, schwer in Wasser, Chloroform und Benzol. — Gibt beim Diazotieren mit Amylnitrit in Alkohol 2-Brom-veratrumsäure.

2 - Brom - 5 - acetamino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure, 2 - Brom - 5 - acetamino-veratrumsäure $C_{11}H_{12}O_5NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6HBr(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Behandeln von 5-Acetamino-veratrumsäure mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 789). — Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221°. In Alkohol und Aceton in der Hitze leicht löslich, schwer in Wasser und Benzol.

6-Nitro-5-amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 6-Nitro-5-amino-veratrumsäure $C_9H_{10}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen der Acetylverbindung (s. u.) mit Salzsäure auf dem Wasserbad (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 26). — Gelbe Nadeln (aus Essigester + Benzol). F: 148°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Wasser und Benzol. — Läßt sich durch Diazotieren in 6-Nitro-veratrumsäure überführen.

6 - Nitro - 5 - acetamino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure, 6 - Nitro - 5 - acetamino - veratrumsäure $C_{11}H_{12}O_7N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus 5-Acetamino-3.4-dimethoxy-benzoesäure und Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung, neben 4.5-Dinitro-3-acetamino-veratrol (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 25). — Strohfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220—221°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in heißem, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform und Essigester.

6 - Amino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure, 6-Amino-veratrumsäure $C_9H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 635*). *B.* Durch Verseifen des Methylesters mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2142 Anm. 3). — Tafeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 186°. Schwer löslich in siedendem Wasser, in Aceton leichter löslich als in anderen organischen Lösungsmitteln. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine indigoblaue Färbung.

[Strukturformel: CO_2H; $H_2N \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$; $O \cdot CH_3$]

6 - Amino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäuremethylester, 6 - Amino - veratrumsäure-methylester $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (*S. 635*). *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-veratrumsäuremethylester mit Stannochlorid und methylalkoholischer Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* 41, 2142 Anm. 3).

6 - Acetamino - 3.4 - dimethoxy - benzoesäure, 6 - Acetamino - veratrumsäure $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Amino-veratrumsäure-hydrochlorid mit Acetanhydrid (SIMONSEN, RAU, *Soc.* 113, 26). — Prismen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 228°. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) unter Kühlung 5-Nitro-4-acetamino-veratrol.

2. Aminoderivate der 3.4-Dioxy-phenylessigsäure $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α - Amino - 3.4 - dioxy - phenylessigsäure, α-Amino-homoprotocatechusäure $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von α-Amino-4-oxy-3-methoxy-phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Kohlensäurestrom (BLOCH, *H.* 98, 239). — Krystalle. — Gibt mit verd. Eisenchlorid-Lösung eine dunkelgrüne Lösung, die sich auf Zusatz von Soda intensiv purpurrot färbt.

[Strukturformel: $CH(NH_2) \cdot CO_2H$; $\cdot OH$; OH]

α - Amino - 4 - oxy - 3 - methoxy - phenylessigsäure, α-Amino-homovanillinsäure $C_9H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von Vanillin mit Ammoniumchlorid und Kaliumcyanid in Wasser + Äther und nachfolgendes Behandeln mit Salzsäure (BLOCH, *H.* 98, 238). — Graue Nadeln. F: 240° (unkorr.; Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid eine unbeständige schmutzigolivgrüne Färbung.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_4$.

1. *Aminoderivate der β-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure* $C_9H_{10}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

β-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, β-Amino-3.4-dioxy-hydrozimtsäure, β-Amino-hydrokaffeesäure $C_9H_{11}O_4N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch längeres Kochen von Kaffeesäure mit Hydroxylamin in Alkohol (POSNER, *A.* **389**, 64). — Gelbliches Pulver (aus Wasser). F: 196° (Zers.).

α-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-3.4-dioxy-hydrozimtsäure, 3.4-Dioxy-phenylalanin, „Dopa" $C_9H_{11}O_4N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$.

a) *Linksdrehende α-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, l-3.4-Dioxy-phenylalanin* $C_9H_{11}O_4N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. GUGGENHEIM, *H.* **88**, 277. — *V.* In den Keimlingen und in den Fruchtschalen von Vicia Faba (TORQUATI, *C.* **1913** II, 517, 518; GUGGENHEIM, *H.* **88**, 279; HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 275443; *C.* **1914** II, 98; *Frdl.* **12**, 766). — Isolierung aus den Fruchtschalen von Vicia Faba: G.; H.-LA R. — Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 280° (unkorr.; Zers.) (G.; H.-LA R.), 273—275° (Zers.) (T.). Unlöslich in Alkohol, Eisessig und indifferenten Lösungsmitteln (G.), unlöslich in Äther, Chloroform, Petroläther, sehr schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (T.); 1 Tl. löst sich in 200 Tln. Wasser von 20°, in 40 Tln. siedendem Wasser (G.). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Lackmus neutral und färbt sich an der Luft dunkel (T.). Die gelben Lösungen in Alkalien und in Sodalösung färben sich bei Luftzutritt rot bis rotbraun (G.; T.). Löst sich in verd. Ammoniak mit brauner Farbe (T.). Löslich in verd. Mineralsäuren (G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos (T.). $[\alpha]_D^{20}$: —14,3° (in 1n-Salzsäure; p = 11) (G.); $[\alpha]_D$: —18,9° (in 2n-Salzsäure; c = 12) (H.-LA R.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 3.4-Dioxy-β-phenäthylamin über (H.-LA R.). Reduziert Permanganat in schwefelsaurer Lösung (T.), ebenso Silbernitrat-Lösung (G.) und Ferrichlorid-Lösung (T.). Einw. von siedender alkoholischer Salzsäure: G. Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali bis zum Aufhören der Gasentwicklung Protocatechusäure (G.; H.-LA R.). Wird im Organismus teilweise zu Protocatechusäure oxydiert (G.). Liefert bei längerer Einw. von Bromdampf 2.5.6-Tribrom-[l-3.4-dioxy-phenylalanin] (G.). Gibt beim Schütteln mit Jod in alkal. Lösung ein schwarzes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Produkt (G.). Beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung erhält man O.O.N-Tribenzoyl-[l-3.4-dioxy-phenylalanin] (G.). — Geht in Gegenwart von Dopaoxydase in „Dopamelanin", eine dunkelbraune bis schwarze, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Substanz, über (BLOCH, *H.* **98**, 241; vgl. dazu C. OPPENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl. Bd. II [Leipzig 1926], S. 1791). — l-3.4-Dioxy-phenylalanin gibt mit Kaliumferrocyanid-Lösung und einem Tropfen Ammoniak eine rubinrote, in Braun übergehende Färbung (T.). Farbreaktion mit Eisenchloridlösung: G.; H.-LA R.; Reaktion mit weiteren Metallsalzen: G.; T. Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine tiefrotbraune, mit MILLONs Reagens eine orangerote, mit Phosphorwolframsäure eine rotviolette Färbung (G.). — Hydrochlorid. Prismen. Verwittert beim Trocknen über Calciumchlorid oder konz. Schwefelsäure (G.).

O.O.N-Tribenzoyl-[l-3.4-dioxy-phenylalanin] $C_{30}H_{23}O_7N$ = $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von l-3.4-Dioxy-phenylalanin mit Benzoylchlorid in Natriumdicarbonat-Lösung (GUGGENHEIM, *H.* **88**, 282). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unscharf bei 170°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig und in Alkohol. — Wird durch siedendes Alkali unter Rotfärbung verseift.

2.5.6-Tribrom-[l-3.4-dioxy-phenylalanin] $C_9H_8O_4NBr_3$ = $(HO)_2C_6Br_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von Bromdampf auf l-3.4-Dioxy-phenylalanin (GUGGENHEIM, *H.* **88**, 282). — Nadeln. F: ca. 200° (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Gibt mit Ferrichlorid-Lösung nach vorübergehender Grünfärbung eine tiefblaue Lösung.

b) *Inakt. α-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, dl-3.4-Dioxy-phenylalanin* $C_9H_{11}O_4N$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von inakt. α-Benzamino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure mit überschüssiger 20%iger Salzsäure (FUNK, *Soc.* **99**, 557). Durch Kochen von inakt. α-Benzamino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Kohlensäurestrom (FROMHERZ, HERMANNS, *H.* **91**, 223). Aus [2-Carboxy-benzamino]-[3.4-methylendioxy-benzyl]-malonsäure durch Behandeln mit konz. Salzsäure oder konz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig auf dem Wasserbad (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1154). — Blaßbraune Schuppen (aus Wasser), Krystalle (aus Wasser oder stark verd. $NaHSO_3$-Lösung). F: 263—272° (FU.), 285° (bei raschem Erhitzen) (FR., H.); beginnt bei 281° sich zu zersetzen, F: 295° (ST., W.). Leicht löslich in Wasser

(Fu.). — Oxydiert sich in neutraler oder schwach alkalischer Lösung an der Luft leicht zu einem schwarzen Produkt (St., W.; Fr., H.; Fu.). Reduziert Fehlingsche Lösung in der Hitze (Fu.). Verhalten beim Erhitzen mit Millons Reagens: Fu. Geht in Gegenwart von Dopaoxydase in „Dopamelanin", eine dunkelbraune bis schwarze, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Substanz, über (Bloch, *H.* 98, 226). — Über das Verhalten im Tierkörper vgl.: Fr., H. — Liefert mit Phosphormolybdänsäure-Phosphorwolframsäure oder mit Phosphorwolframsäure blaue Färbungen (Funk, Macallum, *Biochem. J.* 7, 357). Gibt mit Eisenchlorid eine intensive, kurze Zeit beständige grüne Färbung (Fr., H.), die beim Kochen oder auf Zusatz von Ammoniak in Dunkelrot übergeht (Fu.). Gibt mit Natronlauge eine rote (Fr., H.), mit Millons Reagens in der Kälte eine orangerote Färbung (Fu.; Fr., H.). — $C_9H_{11}O_4N + HCl$. Tafeln (aus Methanol). F: 246° (Zers.) (St., W.). — $C_9H_{11}O_4N + HBr$. Tafeln (aus Methanol). F: 212° (Zers.) (St., W.).

Inakt. α-Amino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, dl-4-Oxy-3-methoxy-phenylalanin $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von inakt. α-Benzamino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure mit verd. Salzsäure im Kohlendioxydstrom (Bloch, *H.* 98, 236). Durch längeres Erhitzen von 5-[4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-hydantoin (Syst. No. 3637) mit Barytwasser (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* 35, 1613). — Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 255—256° (Zers.) (J., Be.); färbt sich bei 240° braun, F: 256° (unkorr., Zers.) (Bl.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Bl.); leicht löslich in verd. Salzsäure und Ammoniak (J., Be.). — Gibt die Millonsche Reaktion (J., Be.). Farbreaktion mit Eisenchlorid: Bl.

Inakt. α-Amino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure, dl-3.4-Dimethoxy-phenylalanin $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5-[3.4-Dimethoxy-benzyl]-2-thio-hydantoin mit Chloressigsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Barytwasser (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* 35, 1615). — Krystalle. F: 249—250° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Inakt. α-Benzamino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, N-Benzoyl-[dl-3.4-dioxy-phenylalanin] $C_{16}H_{15}O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von α-Benzamino-3.4-dioxy-zimtsäure mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (Funk, *Soc.* 99, 556). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 190—195°. Ist in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigester in der Hitze leicht löslich, in der Kälte schwer löslich, unlöslich in Benzol.

Inakt. α-Benzamino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, N-Benzoyl-[dl-4-oxy-3-methoxy-phenylalanin] $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Benzamino-4-oxy-3-methoxy-zimtsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (Fromherz, Hermanns, *H.* 91, 222; Bloch, *H.* 98, 236). — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 164° (F., H.). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) im Kohlensäurestrom 3.4-Dioxy-phenylalanin (F., H.), beim Kochen mit verd. Salzsäure im Kohlensäurestrom 4-Oxy-3-methoxy-phenylalanin (B.).

Inakt. α-Thioureido-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, N-Thiocarbaminyl-[dl-4-oxy-3-methoxy-phenylalanin] $C_{11}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CS \cdot NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von Natriumamalgam auf 5-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-2-thio-hydantoin in verd. Natronlauge bei 80° (Johnson, Bengis, *Am. Soc.* 35, 1612). — Gelbe Prismen (aus Wasser); Tafeln (aus Eisessig). F: 181—182° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

2. ***Aminoderivate der β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure*** $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-β-oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-β-[4-oxy-phenyl]-hydracrylsäure, β-[4-Oxy-phenyl]-serin $C_9H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schütteln von α-Amino-β-oxy-β-[4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-propionsäure-äthylester-hydrochlorid mit 4 Mol 1n-NaOH bei Zimmertemperatur (Rosenmund, Dornsaft, *B.* 52, 1745). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Färbt sich von 190° an gelb, bei weiterem Erhitzen dunkel, zersetzt sich bei 217°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther; sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. Löslich in Säuren und Alkalien. — Gibt mit Millons Reagens eine rote Färbung.

α-Amino-β-oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-β-[4-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure, β-[4-Methoxy-phenyl]-serin $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Anisaldehyd mit Glykokolläthylester in Gegenwart von 2 At.-Gew. Natrium in Äther und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Essigsäure (Rosenmund, Dornsaft, *B.* 52, 1744). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 185—186°. — Wird beim Erhitzen mit starken Säuren zersetzt.

α-Amino-β-oxy-β-[4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-propionsäureäthylester, α-Amino-β-[4-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-hydracrylsäureäthylester, β-[4-(Carbäthoxy-oxy)-phenyl]-serin-äthylester $C_{14}H_{19}O_6N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 4-[Carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd mit Glykokolläthylester in Gegenwart von Natrium in absol. Äther und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1744). — Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus Wasser). F: 124°. Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{19}O_6N + HCl$. Nadeln (aus Essigester), Krystalle (aus Wasser). F: 181°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

3. *Aminoderivat der 4.5-Dioxy-2-äthyl-benzoesäure* $C_9H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot CO_2H$.

4.5-Dimethoxy-2-[β-(methyl-formyl-amino)-äthyl]-benzoesäure $C_{13}H_{17}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von N.N-Dimethyl-4.5-dimethoxy-2-[3.4-methylendioxy-2-methyl-styryl]-β-phenäthylamin (Syst. No. 2932) mit Permanganat in Aceton bei 5° (PERKIN, *Soc.* 109, 900, 923). — Nadeln (aus Wasser, Methanol oder Aceton). F: 153°. Leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Methanol, Chloroform, Aceton und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Äther und Benzol. — Ist gegen siedende verdünnte Natronlauge beständig, ebenso gegen Acetanhydrid. Liefert beim Erhitzen für sich auf 230° oder mit 5%iger Schwefelsäure auf 150° 2-Methyl-6.7-dimethoxy-dihydro-isochinolon-(1). — $C_{13}H_{17}O_5N + HCl$. Nadeln. F: 183° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert. — Sulfat. F: ca. 183—185°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Über Metallsalze vgl. P.

$CH_3 \cdot O \cdot$ / $CH_3 \cdot O \cdot$ [ring] $\cdot CO_2H$ / $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

α-Benzamino-3.4-dioxy-zimtsäure $C_{16}H_{13}O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit α-Benzimino-3.4-dioxy-hydrozimtsäure $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Ergw. Bd. X, S. 486.

c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

8(oder 7 oder 6)-Anilino-6.7(oder 6.8 oder 7.8)-dioxy-naphthoesäure-(1)-anilid $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von Purpurogallon (Ergw. Bd. X, S. 260) mit Anilin (PERKIN, *Soc.* 101, 806). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 202—203°. Schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol unter Bildung einer tiefgrünen Lösung.

d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

Aminoderivate der β-Phenyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_5$.

β-[2-Amino-phenyl]-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure, 2'-Amino-3.4-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{17}H_{17}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *A.* 391, 39). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 173° (korr.). — Liefert beim Diazotieren und Eingießen der Diazolösung in siedende verdünnte Schwefelsäure 6.7-Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9). — $C_{17}H_{17}O_4N + HCl$. Schuppen. Zersetzt sich bei 219°.

β-[2-Amino-phenyl]-α-[6-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-α-[6-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure, 6-Brom-2'-amino-3.4-dimethoxy-stilben-α-carbonsäure $C_{17}H_{16}O_4NBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_2Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-α-[6-brom-3.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak bei 93° (PSCHORR, *A.* 391, 37). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 194—195° (korr.). — Liefert beim Diazotieren mit Amylnitrit in wäßrig-alkoholischer Salzsäure und Zersetzen der Diazolösung mit Kupferpulver 8-Brom-5.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9).

e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. *Aminoderivate der 1.3-Dioxy-4-benzyl-naphthoesäure-(2)* $C_{18}H_{14}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_4(OH)_2 \cdot CO_2H$.

1.3-Dioxy-4-[α-anilino-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester $C_{26}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester oder der entsprechenden Bromverbindung und 2 Mol Anilin in Benzol (NOWAK, *M.* 35, 921). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 149°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

$CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; $\cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; OH

Bis-{α-[2.4-dioxy-3-carbäthoxy-naphthyl-(1)]-benzyl}-amin $C_{40}H_{35}O_8N$ = $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_{10}H_4(OH)_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$. *B.* Als Hauptprodukt beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von 1.3-Dioxy-4-[α-chlor-benzyl]-naphthoesäure-(2)-äthylester in Benzol (NOWAK, *M.* 35, 921). — Nadeln (aus Benzol). F: 156°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin.

2. *Aminoderivate der 3-Oxy-4-[4-oxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)* $C_{18}H_{14}O_4$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2H$.

3-Oxy-4-[α-anilino-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{26}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-brom-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und ca. 3 Mol Anilin in Benzol (WEISHUT, *M.* 34, 1559). — Schwach grünlichgelbes Krystallpulver (aus Toluol). F: 191—192°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und heißem Aceton, schwer in Äther, Ligroin und Methanol. — Verhalten bei längerem Kochen mit Methanol und Benzol: W., *M.* 34, 1564. — Löst sich in konz. Salpetersäure mit hellblauer, in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer, auf Zusatz von Salpetersäure über Rot in Grün übergehender Farbe. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine blaßgrüne Färbung. — $C_{26}H_{23}O_4N + HCl$. Krystallpulver. F: 155° (Zers.).

$CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$; $\cdot OH$; $\cdot CO_2 \cdot CH_3$

3-Oxy-4-[α-benzylamino-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{27}H_{25}O_4N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und ca. 2,5 Mol Benzylamin in siedendem Benzol (WEISHUT, *M.* 34, 1561). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 107—108°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Ligroin und Methanol. — Gibt mit warmer konzentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung, die auf Zusatz von Salpetersäure über Violett und Rot in Gelb übergeht, beim Kochen mit einer 10%igen Lösung von Schwefelsäure in Eisessig eine schwache Blaufärbung. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid erst grün, dann rotstichig violett, beim Verdünnen mit Wasser wieder grün.

N.N'-Bis-{4-methoxy-α-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-benzyl}-harnstoff $C_{41}H_{36}O_9N_2$ = $\{CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3] \cdot NH\}_2CO$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit ca. 2 Mol Harnstoff in Aceton (WEISHUT, *M.* 34, 1558). — Krystallpulver (aus Essigester + Benzol). F: 187° bis 189°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Aceton und heißem Benzol, schwer in Äther, Methanol und Alkohol. — Gibt mit Perchlorsäure eine rote, nach einiger Zeit in Violett übergehende Färbung, mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung.

Bis-{4-methoxy-α-[2-oxy-3-carbomethoxy-naphthyl-(1)]-benzyl}-amin $C_{40}H_{35}O_8N$ = $\{CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_{10}H_5(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3]\}_2NH$. *B.* Aus 3-Oxy-4-[α-chlor-4-methoxy-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester und Ammoniak in Benzol (WEISHUT, *M.* 34, 1557). — Gelbes krystallinisches Pulver (aus Chloroform + Methanol). F: 145—148°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine schwache Rotviolettfärbung, mit konz. Salpetersäure eine ähnliche Färbung, mit Eisessig-Schwefelsäure beim Erwärmen eine rote Färbung, mit 70%iger Perchlorsäure in der Wärme eine violette Färbung. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid grünviolett.

3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Aminoderivate der 3.4.5-Trioxy-benzoesäure $C_7H_6O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$.

2-Amino-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester, Aminosyringasäuremethylester $C_{10}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Nitrosyringasäuremethylester (Ergw. Bd. X, S. 251) mit Zinn und Salzsäure, anfangs unter Kühlung, später bei 100° (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2731). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 110° (korr.). Färbt sich am Licht anfangs gelb, dann allmählich braun. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 192° (korr.). Löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung in der Wärme 2.4-Dioxy-3.5-dimethoxy-benzoesäure. Wird durch siedendes Wasser langsam hydrolysiert.

[Formel: Benzolring mit $CO_2 \cdot CH_3$, $\cdot NH_2$, $CH_3 \cdot O \cdot$, $\cdot O \cdot CH_3$, OH]

2-Amino-3.4.5-trimethoxy-benzoesäuremethylester, Trimethylätheraminogallussäuremethylester $C_{11}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ *(S. 639).* F: 41° (korr.) (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2728). — $C_{11}H_{15}O_5N + HCl$. F: 168° (korr.).

2-Acetamino-3.5-dimethoxy-4-acetoxy-benzoesäuremethylester $C_{14}H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-4-oxy-3.5-dimethoxy-benzoesäuremethylester mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder (in weniger guter Ausbeute) durch Behandeln des Hydrochlorids mit Acetanhydrid, Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat bei Zimmertemperatur (BOGERT, PLAUT, *Am. Soc.* 37, 2731). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 139,9° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther.

2. Aminoderivate der β-Oxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure $C_9H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

α-Amino-β-oxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-β-[3.4-dioxy-phenyl]-hydracrylsäure, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-serin $C_9H_{11}O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Verseifen von α-Amino-β-oxy-β-[3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-propionsäureäthylester mit 6 Mol wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Kälte in einer Wasserstoff-Atmosphäre (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1748). — Niederschlag (aus Wasser). F: 208—210° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine grüne Färbung.

α-Amino-β-oxy-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-propionsäure, α-Amino-β-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure, β-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-serin $C_{10}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch längere Einw. von 2 At.-Gew. Natrium auf je 1 Mol 3-Methoxy-4-[carbäthoxy-oxy]-benzaldehyd und Glykokolläthylester in absol. Äther und Behandeln des Reaktionsproduktes erst mit alkoh. Salzsäure, dann mit überschüssigem Alkali (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1746). — Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

α-Amino-β-oxy-β-[3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-propionsäureäthylester, α-Amino-β-[3.4-bis-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-hydracrylsäureäthylester, β-[3.4-Bis-(carbäthoxy-oxy)-phenyl]-serin-äthylester $C_{17}H_{23}O_9N = (C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von 3.4-Bis-(carbäthoxy-oxy)-benzaldehyd mit Glykokolläthylester in absol. Äther bei Gegenwart von Natrium und Behandlung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Salzsäure (ROSENMUND, DORNSAFT, *B.* 52, 1747). — $C_{17}H_{23}O_9N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxyterephthalsäure $C_8H_6O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)_2$.

5-Amino-2-oxy-terephthalsäure-dimethylester $C_{10}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 5-Amino-2-oxy-terephthalsäure mit methylalkoholischer Schwefelsäure (KAUFFMANN, WEISSEL, *A.* **393**, 20). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 144°. Sehr schwer löslich in Äther und Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., W.

$CO_2\cdot CH_3$
$\cdot OH$
$H_2N\cdot$
$CO_2\cdot CH_3$

5-Anilino-2-oxy-terephthalsäure $C_{14}H_{11}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit siedender alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 318). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). Löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Äther und Wasser. Die Lösung in Äther ist orange, die Lösung in heißem Wasser gelb. — Liefert intensiv farbige Salze, die mit Ausnahme der gelbgrünen Alkali- und Erdalkalisalze in kaltem Wasser schwer löslich sind.

5-[4-Jod-anilino]-2-oxy-terephthalsäure $C_{14}H_{10}O_5NI = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4I)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit 2 Mol alkoh. Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 319). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). — $BaC_{14}H_8O_5NI$. Grüne Würfel.

5-Anilino-2-oxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_5)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Als Hauptprodukt beim Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit Anilin und Jod in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **404**, 315). — Ziegelrote Prismen (aus Alkohol). F: 83—84°. Sehr leicht löslich in Essigester, Äther und Benzol mit tief orangeroter Farbe, ziemlich leicht in Alkohol und Ligroin. — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid das O.N-Dibenzoylderivat (s. u.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

5-[4-Jod-anilino]-2-oxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{18}H_{18}O_5NI = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_6H_4I)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit 4-Jod-anilin und Jod in Alkohol + Eisessig als Hauptprodukt (LIEBERMANN, *A.* **404**, 317). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 119°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

5-β-Naphthylamino-2-oxy-terephthalsäure $C_{18}H_{13}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_{10}H_7)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit 2 Mol alkoh. Kalilauge oder des Monoäthylesters (s. u.) mit konz. Sodalösung (LIEBERMANN, *A.* **404**, 319, 321). — Violettrote Prismen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton mit orangegelber Farbe. — Zersetzt sich bei 280° zu einem grünen Produkt, aus dem sich 7-Oxy-1.2-benzo-acridon-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3371) isolieren läßt.

5-β-Naphthylamino-2-oxy-terephthalsäure-monoäthylester $C_{20}H_{17}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_{10}H_7)(CO_2H)(CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Durch partielle Verseifung des Diäthylesters mit der berechneten Menge siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* **404**, 320). — Orangefarbene Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in kaltem Aceton und kaltem Essigester, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Benzol. Die Lösungen sind orange. — $Ba(C_{20}H_{16}O_5N)_2 + 9H_2O$. Kanariengelbe Nadeln. Das wasserfreie Salz ist dunkelgelb.

5-β-Naphthylamino-2-oxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{22}H_{21}O_5N = HO\cdot C_6H_2(NH\cdot C_{10}H_7)(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von Succinylobernsteinsäurediäthylester (Ergw. Bd. X, S. 434) mit β-Naphthylamin und Jod in Alkohol + Eisessig (LIEBERMANN, *A.* **404**, 317). — Tief orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 125°. Mit roter Farbe sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch 1 Mol siedender wäßrig-alkoholischer Kalilauge zum Monoäthylester, durch überschüssige siedende wäßrig-alkoholische Kalilauge zur freien Säure verseift. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün.

5-Benzoylanilino-2-benzoyloxy-terephthalsäure-diäthylester $C_{32}H_{27}O_7N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2[N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5](CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 5-Anilino-2-oxy-terephthalsäurediäthylester mit Benzoylchlorid (LIEBERMANN, *A.* **404**, 316). — Blaßgelbe Flocken (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe.

2. Aminoderivate der α-Oxy-phenylmalonsäure (Phenyltartronsäure) $C_9H_8O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$.

4-Methylamino-phenyltartronsäure-dimethylester $C_{12}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* In sehr geringer Menge neben 1-Methyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-methylester bei der Einw. von Methylanilin auf Mesoxalsäuredimethylester in Eisessig bei 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 44). — Krystalle. F: 85°.

4-Äthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester $C_{15}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben 1-Äthyl-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erwärmen von Äthylanilin mit Mesoxalsäurediäthylester in Eisessig auf 60° (GUYOT, MARTINET, *C. r.* **156**, 1627; M., *A. ch.* [9] **11**, 51). — Krystalle. F: 65°.

3. Aminoderivat der 4-Oxy-benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$.

[2-Carboxy-benzamino]-[4-methoxy-benzyl]-malonsäure $C_{19}H_{17}O_8N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)(CO_2H)_2$. *B.* Durch Kochen von Phthalimido-[4-methoxy-benzyl]-malonsäurediäthylester mit Bariumhydroxyd in verd. Alkohol (STEPHEN, WEIZMANN, *Soc.* **105**, 1153). — Nadeln (aus Eisessig). F: 210° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad dl-Tyrosin.

c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. *Aminoderivat der α-[2-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure* $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α-[2-Äthoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2-äthoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{19}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-äthoxy-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak auf dem Wasserbad (PSCHORR, ZEIDLER, *A.* **373**, 78). — Gelbe Prismen (aus verd. Methanol). F: 153°. — Liefert beim Diazotieren und folgendem Verkochen mit wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure 3.4-Dimethoxy-8-äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(9).

[Formel: $CH_3 \cdot O$, NH_2, $O \cdot C_2H_5$; $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4$]

2. *Aminoderivate der α-[3-Oxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure* $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α-[3-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[3-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{19}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[3-methoxy-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak bei 93° (PSCHORR, *A.* **391**, 46). — Citronengelb. F: 153°. — Gibt beim Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit verd. Schwefelsäure hauptsächlich 3.4.5-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) und wenig 3.4.7-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9). — $2C_{18}H_{19}O_5N + H_2SO_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 178°. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert.

[Formel: $CH_3 \cdot O$, NH_2, $O \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_4$]

α-[6-Brom-3-methoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{18}H_{18}O_5NBr = H_2N \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[6-brom-3-methoxy-phenyl]-zimtsäure mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak (PSCHORR, *A.* **391**, 52). — Gelbe Blättchen (aus verd. Methanol). F: 200°. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Schütteln der Diazoniumsalz-Lösung mit Kupferpulver 8-Brom-3.4.5-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9).

4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

1. Aminoderivat der α-[2.4-Dioxy-phenyl]-β-[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CH{:}C(CO_2H)\cdot C_6H_3(OH)_2$.

α-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-β-[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure $C_{19}H_{21}O_6N$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-zimtsäure mit

I. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(NH_2)\cdot CH{:}C(CO_2H)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ (Strukturformel: $CH_3\cdot O$ und NH_2 am ersten Ring, $O\cdot CH_3$ am zweiten Ring)

II. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)$—$CH{:}C(CO_2H)$—$C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$, beide Ringe über —O— verbunden

Ferrosulfat in verd. Ammoniak auf dem Wasserbad (PSCHORR, KNÖFFLER, *A.* 382, 57).— Gelbe Würfel (aus Methanol). F: 207—208°. — Gibt beim Diazotieren in wäßrig-methylalkoholischer Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung 3.4.6.8-Tetramethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) und geringe Mengen 4.3'.4'-Trimethoxy-2.2'-oxido-stilben-α-carbonsäure (Formel II; Syst. No. 2616).

2. Aminoderivate der 3 (oder 2).5.6.7-Tetraoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) $C_{16}H_{14}O_6$ = $(HO)_4C_{14}H_6(CH_3)\cdot CO_2H$.

x.x.x-Tribrom-10-acetamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) bezw. x.x.x-Tribrom-10-acetamino-5.6.7-trimethoxy-3(oder 2)-oxo-10-methyl-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) $C_{21}H_{20}O_7NBr_3$ = $(CH_3\cdot O)_3(HO)C_{14}H_2Br_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{14}H_2OBr_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Beim Zufügen von Brom zu einer Lösung von Colchicein (S. 519) in Eisessig, Aufbewahren des Reaktionsgemisches in der Kälte und folgendem Erwärmen auf dem Wasserbad (WINDAUS, *Ber. Heidelberg. Akad.* 1919 A, No. 16, S. 7). — Nadeln (aus Essigsäure). Sintert von 240° an. F: ca. 268°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Diazomethan in Aceton ein in verd. Sodalösung unlösliches Produkt.

x.x.x-Tribrom-10-benzolsulfamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) bezw. x.x.x-Tribrom-10-benzolsulfamino-5.6.7-trimethoxy-3 (oder 2)-oxo-10-methyl-2.3.9.10-tetrahydro-phenanthren-carbonsäure-(2 oder 3) $C_{25}H_{22}O_8NBr_3S$ = $(CH_3\cdot O)_3(HO)C_{14}H_2Br_3(CH_3)(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3\cdot O)_3C_{14}H_2OBr_3(CH_3)(NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 10-Benzolsulfamino-3(oder 2)-oxy-5.6.7-trimethoxy-10-methyl-2(oder 3)-formyl-9.10-dihydro-phenanthren (S. 522) beim Behandeln mit Brom in Eisessig, anfangs in der Kälte, später auf dem Wasserbad (WINDAUS, *Ber. Heidelberg. Akad.* 1919 A, No. 16, S. 7). — Blaßgelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 234°.

5. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

5-Amino-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, Aminophloroglucindicarbonsäure-diäthylester $C_{12}H_{15}O_7N$, Formel I (*S. 645*). Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser in einer Kohlensäure-Atmosphäre oder beim Behandeln mit Wasser und Chloroform Tetraoxyisophthalsäurediäthylester; im letzten Fall entsteht außerdem

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* 43, 1242). Die Lösung in Alkohol liefert bei mehrtägigem Aufbewahren

I. $HO\cdot C_6(CO_2\cdot C_2H_5)(OH)(CO_2\cdot C_2H_5)(OH)\cdot NH_2$

II. (Formel II)

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester und eine Verbindung $C_{24}H_{23}O_{13}N$ (Formel II, Syst. No. 4331); bei der Kondensation in Methanol entsteht außerdem eine Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (s. u.) (L., TH.; vgl. L., *A.* 460, 3, 11).

Verbindung $C_{22}H_{21}O_{13}N$. Zur Konstitution vgl. LEUCHS, *A.* 460, 11. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Intensiv gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265° (korr.; Zers.) (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* 43, 1244). Sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol. Löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe, die Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester $C_{24}H_{27}O_{14}N = [(C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6(OH)_3]_2NH$. *B.* Neben anderen Produkten aus Aminophloroglucindicarbonsäure-diäthylester bei mehrtägigem Aufbewahren der Lösung in Methanol (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* 43, 1243). — Prismen oder Blättchen (aus Eisessig). F: 189° bis 190° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Essigester, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. Löst sich in Kalilauge mit tiefblauer Farbe, die besonders in verd. Lösung rasch in Grün, schließlich in Rot übergeht. Löst sich in Sodalösung mit rotvioletter, in Ammoniak mit gelber Farbe. Unlöslich in heißer verdünnter Salzsäure. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak die Verbindung $C_{24}H_{23}O_{14}N$ (Formel II; s. o.) (Syst. No. 4331); bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) entsteht außerdem die Verbindung $C_{24}H_{23}O_{14}N$ (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 4331) (L., TH.; vgl. L., *A.* 460, 2, 3, 25). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat das Heptaacetylderivat (s. u.) (L., TH.).

(Formel: $(C_2H_5\cdot O_2C)(HO_2C)C$—$C(=N)$—… mit $C_2H_5\cdot O_2C$, OC, O, $CO_2\cdot C_2H_5$, OH, $CO_2\cdot C_2H_5$, OH)

N-Acetyl-2.4.6.2'.4'.6'-hexaacetoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester $C_{38}H_{41}O_{21}N = [(C_2H_5\cdot O_2C)_2C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-diphenylamin-tetracarbonsäure-(3.5.3'.5')-tetraäthylester mit Acetanhydrid und Natriumacetat (LEUCHS, THEODORESCU, *B.* 43, 1244). — Tafeln (aus Alkohol). F: 211—212° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Eisessig und Chloroform.

b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

3-Benzamino-6.7.8-trimethoxy-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) $C_{23}H_{25}O_8N$, Formel I. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *A.* 439, 68. — *B.* Durch Erhitzen von N-Benzoyl-colchinsäureanhydrid (Syst. No. 2644) mit Zinkstaub

I. $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$, $CH_3\cdot O$ — C_6H — $CH(CO_2H)$—$CH\cdot CO_2H$—$C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$—$CH_2$

II. HO, HO — C_6H_2 — CH(O—CO)—CH_2—$C(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$—$CH_2$

und 75%/$_0$iger Essigsäure auf dem Wasserbad (WINDAUS, *C.* 1911 I, 1640). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, Aceton, Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther, Petroläther und Wasser. — Ist gegen Oxydationsmittel, besonders gegen Kaliumpermanganat, sehr beständig. Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,72) und Eisessig die Verbindung der Formel II (Syst. No. 2644) (W., *C.* 1911 I, 1640; *A.* 439, 68).

6. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 8 Sauerstoffatomen.

α-Dimethylamino-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-α-[4.5-dimethoxy-2-carboxy-phenyl]-propionsäure $C_{22}H_{27}O_8N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 3-Dimethylamino-5.6-dimethoxy-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-inden (S. 346) mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung (PYMAN, *Soc.* 107, 184). — Nadeln mit 5 H_2O (aus Wasser). Sintert bei 80—100°; F: 205°—206° (korr.; Zers.). Schmilzt wasserfrei bei ca. 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. — Verhält sich bei der Titration mit 0,1n-Kalilauge in Gegenwart von Phenolphthalein wie eine einbasische Säure. — $C_{22}H_{27}O_8N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Gibt das Krystallwasser bei 100° nicht ab. Schäumt bei 178° und dann wieder bei 212° (korr.) auf. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton. — $C_{22}H_{27}O_8N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Aceton + Alkohol). Zersetzt sich bei 240° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton. — Pikrat $C_{22}H_{27}O_8N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 137° (korr.; Zers.). Ist hygroskopisch. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

$CH_3\cdot O\cdot$ / $CH_3\cdot O\cdot$ C_6H_2 $\cdot C[N(CH_3)_2](CO_2H)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ / $\cdot CO_2H$

M. Amino-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Aminoderivate der Benzoylameisensäure (Phenylglyoxylsäure) $C_8H_6O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H$.

2-Amino-benzoylameisensäure, 2-Amino-phenylglyoxylsäure, Isatinsäure $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 648)*. Die Lösung in verd. Natronlauge liefert bei der Oxydation mit der 1 Mol Sauerstoff entsprechenden Menge CAROscher Säure bei 0° Anthroxansäure (Syst. No. 4308), Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′) und andere Produkte (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* 43, 124). Kondensiert sich mit β-Imino-β-phenyl-propionsäurenitril in alkalisch-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Zinkchlorid zu 2-Phenyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4) (v. MEYER, *J. pr.* [2] 90, 23).

$C_6H_4(\cdot CO\cdot CO_2H)(\cdot NH_2)$

2-Methylamino-phenylglyoxylsäure, N-Methyl-isatinsäure $C_9H_9O_3N = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz erhält man bei der Einw. von 1 Mol Bariumhydroxyd auf eine siedende wäßrige Lösung von N-Methyl-isatin (Syst. No. 3206) (KOHN, KLEIN, *M.* 33, 939; Ko., OSTERSETZER, *M.* 34, 1743). — Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit 1,5 Mol Methyljodid in absol. Äther N-Methyl-isatin (Ko., O., *M.* 37, 33). Bei Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf das Bariumsalz erhält man 1-Methyl-isatin-oxim-(3) (Ko., O., *M.* 34, 1743). — $AgC_9H_8O_3N$. Dunkelgelbe Nadeln (Ko., KL.). — $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Intensiv gelbe Nadeln (Ko., O., *M.* 34, 1743). Das wasserfreie Salz ist orangegelb. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2-Anilino-phenylglyoxylsäure, N-Phenyl-isatinsäure $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Salze der Säure erhält man bei Einw. von Alkali auf N-Phenyl-isatin (STOLLÉ, *B.* 46, 3915). — Die Salze liefern beim Ansäuern N-Phenyl-isatin zurück. — $NaC_{14}H_{10}O_3N$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2-Äthoxalylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester, N-Äthoxalyl-isatinsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_6N = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 227. — *B.* Durch Erhitzen von N-Äthoxalyl-isatin mit absol. Alkohol (H., *B.* 51, 437). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 81°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird in alkal. Lösung unter Bildung von Isatinsäure verseift.

2-Carbäthoxyamino-phenylglyoxylsäure, N-Carbäthoxy-isatinsäure $C_{11}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 225; vgl. auch HANTZSCH, KRÖBER, *J. pr.* [2] 115, 136. — *B.* Aus Isatin-carbonsäure-(1)-äthylester durch Erhitzen mit der 6-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad oder durch Behandeln mit Säuren bei Zimmertemperatur (HELLER, *B.* 51, 433). Durch Verseifen von 2-Carbäthoxyamino-phenylglyoxylsäure-äthylester mit Alkali in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur (HE.). — Krystalle (aus Wasser). F: 149—150° (HE., L.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin; die Lösungen sind gelb (HE.). — Liefert beim Erhitzen auf 185° Isatin-carbonsäure-(1)-äthylester (HE.; HE., L.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in heißer schwefelsaurer Lösung N-Carbäthoxy-anthranilsäure (HE.; HE., L.). Wird durch Sodalösung verseift. — Das Phenylhydrazin-Salz des Phenylhydrazons schmilzt bei 161° (HE.; HE., L.).

2-Carbomethoxyamino-phenylglyoxylsäure-methylester, N-Carbomethoxy-isatinsäure-methylester $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 226, 230. – *B.* Durch Kochen von Isatin-carbonsäure-(1)-methylester mit Methanol (H., *B.* 51, 432; H., L., *J. pr.* [2] 113, 230). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 85° (H.).

2-Carbäthoxyamino-phenylglyoxylsäure-äthylester, N-Carbäthoxy-isatinsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *J. pr.* [2] 113, 225. — *B.* Durch Kochen von Isatin-carbonsäure-(1)-äthylester mit der 5-fachen Menge absol. Alkohol (H., *B.* 51, 432). Durch Erhitzen von N-Carbäthoxy-isatinsäure mit absol. Alkohol und Salzsäure (H.) oder konz. Schwefelsäure (H., L., *J. pr.* [2] 113, 229). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 67° (H.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in verd. Alkalien (H.). — Wird durch Alkali in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur zu N-Carbäthoxy-isatinsäure verseift (H.).

N.N'-Bis-[2-oxal-phenyl]-harnstoff, N.N'-Carbonyl-di-isatinsäure $C_{17}H_{12}O_7N_2 = [HO_2C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Behandeln von N.N'-Carbonyl-di-isatin (Syst. No. 3206) mit verd. Alkali (HELLER, *B.* 51, 431). — F: ca. 250°. Färbt sich bei 125° dunkel. — Bleibt beim Erhitzen mit Alkali unverändert.

2-Benzolsulfamino-phenylglyoxylsäure, N-Benzolsulfonyl-isatinsäure $C_{14}H_{11}O_5NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von verd. Alkalilauge auf N-Benzolsulfonyl-isatin (HELLER, *B.* 51, 430). — Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: ca. 200°. Färbt sich bei ca. 170° dunkel.

2-Methylnitrosamino-phenylglyoxylsäure, N-Nitroso-N-methyl-isatinsäure $C_9H_8O_4N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Natriumnitrit auf N-Methyl-isatin in verd. Natronlauge und Eingießen der Reaktionsflüssigkeit in stark gekühlte Schwefelsäure (SCHAD, *B.* 26, 218). — Gelbliche Nadeln (aus Chloroform). F: 107° (Zers.). — Gibt beim Behandeln mit Reduktionsmitteln N-Methyl-isatin zurück.

5-Brom-2-methylamino-phenylglyoxylsäure, N-Methyl-5-brom-isatinsäure $C_9H_8O_3NBr = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz erhält man bei Einw. von 1 Mol Bariumhydroxyd auf 5-Brom-1-methyl-isatin in siedendem Wasser (KOHN, OSTERSETZER, *M.* 34, 1744). — Die Säure ist gelb und sehr unbeständig und geht leicht in 5-Brom-1-methyl-isatin über (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 124). — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 307° (M.). — Das Kupfersalz ist rot (M.). Löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe. — Das Silbersalz ist gelb und gibt mit metallischem Nickel ein rötliches Produkt (M.). — $Ba(C_9H_7O_3NBr)_2 + 2H_2O$. Krystalle (K., O.). Gibt das Krystallwasser bei 125° nicht ab. Sehr schwer löslich in Wasser. — Bleisalz. Orangegelb (M.).

5-Brom-2-äthylamino-phenylglyoxylsäure, N-Äthyl-5-brom-isatinsäure $C_{10}H_{10}O_3NBr = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von überschüssiger verdünnter Kalilauge auf 5-Brom-1-äthyl-isatin bei Zimmertemperatur (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 113, 125). — Die hellgelbe freie Säure ist sehr unbeständig und geht sofort in 5-Brom-1-äthyl-isatin über. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 265°. Löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr schwer in Benzin. — Kupfersalz. Rotbraun. Löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe. — Silbersalz. Hellgelb. — Bleisalz. Orangefarben.

4-Amino-benzoylameisensäure, 4-Amino-phenylglyoxylsäure $C_8H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (*S. 651*). *B.* Durch längeres Kochen von 4-Acetamino-phenylglyoxylsäure mit verd. Salzsäure (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 9, 763). — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen des Reaktionsgemisches 4-Oxy-phenylglyoxylsäure (FROMHERZ, *H.* 70, 355; A., R.). Verhalten beim Diazotieren in salzsaurer Lösung: F.

4-Acetamino-benzoylameisensäure, 4-Acetamino-phenylglyoxylsäure $C_{10}H_9O_4N = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von 4-Acetamino-acetophenon mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 9, 762). — Blaßgelbe Krystalle. F: 186—187°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Silbersalz. Krystalle. Löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 200—202° (Zers.).

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. *Aminoderivate der Benzoylessigsäure* $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

4-Dimethylamino-benzoylessigsäure-nitril $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Durch Behandeln von β-Imino-β-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäurenitril (s. u.) mit Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 185). — Blättchen. F: 166°.

β-Imino-β-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäurenitril, „4-Dimethylamino-benzoacetodinitril" $C_{11}H_{13}N_3 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot CN$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzonitril und Acetonitril in Gegenwart von Natrium (v. MEYER, *J. pr.* [2] 92, 185). — Blaßgelbe Blättchen. F: 210°. — Geht beim Behandeln mit Salzsäure in 4-Dimethylamino-benzoylessigsäurenitril über.

2. *Aminoderivat der Phenylbrenztraubensäure* $C_9H_8O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CO_2H$.

4-Dimethylamino-phenylthioacetylameisensäure bezw. α-Mercapto-β-[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure, 4-Dimethylamino-α-mercapto-zimtsäure $C_{11}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CS\cdot CO_2H$ bezw. $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SH)\cdot CO_2H$. *B.* Aus Phenyl-[4-dimethylamino-benzal]-rhodanin $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:C<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ S\text{---}CS\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4383) durch Behandeln mit Natriumamylat in Amylalkohol (ANDREASCH, *M.* 39, 438). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit Jod in Alkohol Bis-[4-dimethylamino-α-carboxy-styryl]-disulfid (S. 674). — Gibt mit Eisenchlorid und Ammoniak eine schmutzig olivgrüne Färbung.

3. *Aminoderivat der 3-Methyl-benzoylameisensäure (3-Methyl-phenylglyoxylsäure)* $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$.

6-Amino-3-methyl-phenylglyoxylsäure, 5-Methyl-isatinsäure $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei Einw. von verd. Kalilauge auf 5-Methyl-isatin (MARTINET, *C. r.* 166, 953; *A. ch.* [9] 11, 115). — Blaßgelbe Flocken. F: 132° (Block MAQUENNE); erstarrt nach dem Schmelzen wieder und zeigt nunmehr den Schmelzpunkt 187° des 5-Methyl-isatins. Mit gelber Farbe löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol. Beim Erhitzen oder Ansäuern der Lösungen wird 5-Methyl-isatin zurückgebildet, die Lösung in Benzol ist am beständigsten. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Über Metallsalze vgl. M.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $CO\cdot CO_2H$, NH_2]

3. Aminoderivat der 3.5-Dimethyl-benzoylameisensäure (3.5-Dimethyl-phenylglyoxylsäure) $C_{10}H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO_2H$.

6-Amino-3.5-dimethyl-phenylglyoxylsäure, 3.5-Dimethyl-isatinsäure $C_{10}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz erhält man beim Behandeln von 5.7-Dimethyl-isatin mit verd. Kalilauge (MARTINET, *C. r.* 166, 953; *A. ch.* [9] 11, 116). — Orangegelber Niederschlag. Schmilzt bei ca. 215° zu einer roten Flüssigkeit, die unter Bildung von 5.7-Dimethyl-isatin wieder erstarrt. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. — Geht beim Aufbewahren bei Zimmertemperatur allmählich, schneller beim Kochen in Alkohol oder beim Ansäuern der alkoh. Lösung mit Salzsäure in 5.7-Dimethyl-isatin über. — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{10}H_{10}O_3N)_2$. Rote Krystalle. Zersetzt sich bei 214°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Ammoniak mit grüner Farbe. — Silbersalz. Blaßgelb. Färbt sich am Licht schwarz, in Berührung mit metallischem Nickel rot. — Bariumsalz. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser. — Bleisalz. Orangerote Krystalle.

[Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, $CO\cdot CO_2H$, NH_2]

4. **Aminoderivate der α-Benzyl-acetessigsäure** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

α-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{21}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. der berechneten Menge Benzaldehyd und wenig konz. Salzsäure auf eine Lösung molekularer Mengen Acetessigsäureäthylester und Urethan in Alkohol (BIANCHI, SCHIFF, *G.* 41 II, 83). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 96—97°. Schmeckt bitter salzig und entwickelt nach einiger Zeit einen unangenehmen Geruch. In der Hitze leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, sehr schwer in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Wasser. — Ist gegen Mineralsäuren sehr beständig. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 136° bis 137° (B., *G.* 42 II, 509).

Oxim $C_{16}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von α-[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-acetessigsäureäthylester mit Hydroxylamin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (BIANCHI, *G.* 42 II, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Spaltet bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure Hydroxylamin ab.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. **Aminoderivat der γ-Benzal-acetessigsäure** $C_{11}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

γ-[α-Dimethylamino-benzal]-acetessigsäure-dimethylamid $C_{15}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C[N(CH_3)_2]:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α.γ-Bis-[α-dimethylamino-benzal]-acetessigsäure-dimethylamid mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 120—125° (SCHÖTTLE, Ж. 47, 678; *C.* 1916 I, 931). — Krystalle (aus Ligroin). F: 208—210°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht in heißem Benzol, löslich in heißem Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther. Sehr leicht löslich in Salzsäure. — $2C_{15}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

2. **Aminoderivat der α-Cinnamyl-acetessigsäure** $C_{13}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$.

α-[γ-Carbäthoxyamino-cinnamyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{18}H_{23}O_5N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester, Urethan und Zimtaldehyd unter Zusatz von wenig Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* 41 II, 88). — Zimtartig riechendes, bitter schmeckendes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Ist gegen Mineralsäuren sehr beständig. — Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung.

c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_8O_3$.

1. *Aminoderivate der Naphthoyl-(1)-ameisensäure [Naphthyl-(1)-glyoxylsäure]* $C_{12}H_8O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO_2H$.

[2-Amino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{12}H_9O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz erhält man bei Einw. von überschüssiger Kalilauge auf 4.5-Benzo-isatin (Syst. No. 3224) (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 122). — Orangefarbener, sehr unbeständiger Niederschlag. Liefert sofort 4.5-Benzo-isatin zurück. — Kaliumsalz. Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus stark verd. Kalilauge); aus konzentrierter Kalilauge erhält man orangefarbene Blättchen oder ein orangefarbenes Krystallpulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser unter Bildung von 4.5-Benzo-isatin. — $Cu(C_{12}H_8O_3N)_2$. Rotbrauner Niederschlag. Färbt sich bei ca. 200° grün, bleibt bei weiterem Erhitzen bis über 300° unverändert. Zersetzt sich auf dem MAQUENNE-schen Block bei 240° unter Bildung eines metallisch glänzenden Rückstandes. Löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe. — Silbersalz. Gelb, schwärzt sich am Licht. — Bleisalz. Gelber Niederschlag. Färbt sich allmählich graurot.

[2-Äthylamino-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure $C_{14}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz erhält man aus 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin (Syst. No. 3224) durch Behandeln

mit verd. Kalilauge (MARTINET, *A. ch.* [9] 11, 126). — Unbeständiger, orangefarbener Niederschlag. Geht sofort in 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin über. — Kaliumsalz. Orangerote Blättchen. Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in 1-Äthyl-4.5-benzo-isatin über. — Kupfersalz. Orangebrauner, unbeständiger Niederschlag. — Bleisalz. Hellorangefarben. Unbeständig.

2. *Aminoderivate der Naphthoyl-(2)-ameisensäure [Naphthyl-(2)-glyoxylsäure]* $C_{12}H_8O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CO_2H$.

[1-Amino-naphthyl-(2)]-glyoxylsäure $C_{12}H_9O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz erhält man bei Einw. von verd. Kalilauge auf 6.7-Benzo-dioxindol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3371) unter Luftzutritt (MARTINET, *C. r.* **166**, 851) oder auf 6.7-Benzo-isatin (Syst. No. 3224) (M., *C. r.* **166**, 954; *A. ch.* [9] 11, 118). — Orangegelbe Krystalle. Geht beim Erhitzen allmählich in 6.7-Benzo-isatin über, schmilzt auf dem MAQUENNEschen Block bei ca. 187° zu einer roten Flüssigkeit, die sofort unter Bildung von 6.7-Benzo-isatin erstarrt. Löslich in Alkohol und Äther (M., *A. ch.* [9] 11, 119; *C. r.* **166**, 954). — Geht in alkoh. Lösung beim Kochen oder auf Zusatz von Salzsäure in 6.7-Benzo-isatin über. — $KC_{12}H_8O_3N$. Braungrüne Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Verkohlt bei 260°. — $AgC_{12}H_8O_3N$. Gelbgrüner Niederschlag. Bleibt bis 170° unverändert. Zersetzt sich bei ca. 193—194° (MAQUENNEscher Block) unter Bildung eines metallisch glänzenden Rückstandes. Bleibt beim Aufbewahren am Licht längere Zeit unverändert. Das feuchte Salz färbt sich in Berührung mit metallischem Nickel rot. — $Cu(C_{12}H_8O_3N)_2$. Ziegelroter Niederschlag. Löst sich in Ammoniak mit grüner Farbe. — $Pb(C_{12}H_8O_3N)_2$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 188°.

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. Aminoderivate der 2-Benzoyl-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[2-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 2-Benzoyl-benzoesäure und Reduktion der neben 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure entstandenen 2-[2-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* **1913** I, 1481; *Frdl.* **11**, 565). — Schwefelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). — Spaltet beim Erhitzen für sich auf 195°, besser mit Nitrobenzol auf ca. 200°, Wasser ab unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<{CO \atop CO \cdot NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3225).

[Formel: NH_2 und CO_2H an den Ringen von $C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4$]

2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 661*). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Eisessig und Behandeln des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Brom bei 50—90° 2-[6-Brom-3-acetamino-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* **1913** I, 196; *Frdl.* **11**, 564). Überführung in orangegelbe Küpenfarbstoffe: BASF, D. R. P. 237546, 269850; *C.* **1911** II, 736; **1914** I, 721; *Frdl.* **10**, 711; **11**, 706.

[Formel: NH_2 und CO_2H an den Ringen von $C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4$]

2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{16}H_{15}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der Säure durch Veresterung mit Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 279201; *C.* **1914** II, 1175; *Frdl.* **12**, 897). — F: 110°. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung 2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester.

N.N'-Bis-[3-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff $C_{29}H_{20}O_7N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung der Alkalisalze der 2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 80—90° N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-harnstoff und geringe Mengen 1-Amino-anthrachinon und 2-Amino-anthrachinon.

2-[4-Chlor-3-amino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_3NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (*S. 661*). Die wäßr. Lösung der Alkalisalze liefert beim Einleiten von Phosgen in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat und Erhitzen des entstandenen Harnstoffs mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° 3-Chlor-2-amino-anthrachinon (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* **1915** I, 32; *Frdl.* **12**, 448).

2-[6-Brom-3-acetamino-benzoyl]-benzoesäure, 6'-Brom-3'-acetamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_4NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch

Erwärmen von 2-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure mit Acetanhydrid in Eisessig und Behandeln des mit Wasser verd. Reaktionsgemisches mit Brom anfangs bei 50°, später bei 90° (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 564). — Krystalle. F: 218°.

2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel *(S. 661)*. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1-[4-Dimethylamino-phenyl]-2-[2-formyl-phenyl]-inden-(1)-on-(3) (S. 481) mit Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WEITZ, *A.* 418, 28). — Die Lösung in Eisessig + wenig rauchender Schwefelsäure (30% SO_3-Gehalt) liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Zinkstaub 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-benzoesäure und wenig 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) (O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 57). Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in saurer Lösung unter Kühlung 2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (LIMPRICHT, *A.* 300, 232; O. F., *J. pr.* [2] 92, 55).

CO_2H
$(CH_3)_2N\cdot\langle\rangle\cdot CO\cdot\langle\rangle$

2-[4-Methyläthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Methyläthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Methyläthylanilin mit Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COHN, *P. C. H.* 55, 745). — Süß schmeckendes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 175—177°. — Das farblose Natriumsalz löst sich in Wasser mit gelber Farbe; es schmeckt anfangs schwach bitter, dann süß.

2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäuremethylester, 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{19}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$ *(S. 662)*. F: 108° (PÉRARD, *A. ch.* [9] 7, 402). — Liefert bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (S. 493).

2-[4-Diisoamylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Diisoamylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{24}H_{31}O_3N = (C_5H_{11})_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus Diisoamylanilin und Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COHN, *P. C. H.* 55, 754). — Das Natriumsalz schmeckt brennend süß.

2-[2-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Nitro-dimethylanilin, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (COHN, *P. C. H.* 55, 745). — Das Natriumsalz schmeckt bitter.

2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ *(S. 667)*. *B.* {Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure ..... (LIMPRICHT, *A.* 300, 232}; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 92, 55 Anm.). — Gelbe Prismen (aus absol. Äther). F: 164°.

2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure, 2'.5'-Diamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des Lactams der 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 3427) mit Natronlauge (AGFA, D. R. P. 260899; *C.* 1913 II, 193; *Frdl.* 11, 566). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Geht bei 185° in das Lactam über. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, die sich auf Zusatz von Alkali vertieft. — Die Lösungen färben sich infolge von Oxydation allmählich dunkel. Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 190° 1.4-Diamino-anthrachinon.

$CO_2H \quad NH_2$
$\langle\rangle\cdot CO\cdot\langle\rangle$
NH_2

2-[2-Amino-5-acetamino-benzoyl]-benzoesäure, 2'-Amino-5'-acetamino-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von nicht näher beschriebener 2-[3-Acetamino-benzoyl]-benzoesäure und Reduzieren der erhaltenen Nitroverbindung (AGFA, D. R. P. 258343, 260899; *C.* 1913 I, 1481; II, 193; *Frdl.* 11, 565, 566). — Liefert bei kurzem Kochen mit 30%iger Schwefelsäure das Lactam der 2-[2.5-Diamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 3427). Bei kurzem Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 190—200° erhält man 1.4-Diamino-anthrachinon.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***Aminoderivate der 2-o-Toluyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[4-Dimethylamino-2-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dimethylamino-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethyl-m-toluidin, Phthalsäureanhydrid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff

$CO_2H \quad CH_3$
$\langle\rangle\cdot CO\cdot\langle\rangle\cdot N(CH_3)_2$

(COHN, *P. C. H.* 55, 746). — F: 110°. — Liefert beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure x-Nitro-4'-dimethylamino-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (s. u.). — Das Natriumsalz schmeckt anfangs bitter, dann stark süß. — Hydrochlorid. Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert.

x-Nitro-4'-dimethylamino-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_{13}H_6O(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Nitrieren von 4'-Dimethylamino-2'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) mit rauchender Salpetersäure (COHN, *P. C. H.* 55, 746). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223° (Zers.). — Das Natriumsalz schmeckt stark bitter.

2. ***Aminoderivate der 2-p-Toluyl-benzoesäure*** $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3(oder 6)-Amino-2-p-toluyl-benzoesäure, 3(oder 6)-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 3(oder 6)-Chlor-2-p-toluyl-benzoesäure mit Ammoniak und Kupferpulver auf 190° bis 195° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Hellgraues Pulver. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf ca. 200° 5(oder 8)-Amino-2-methyl-anthrachinon.

4(oder 5)-Amino-2-p-toluyl-benzoesäure, 4(oder 5)-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4(oder 5)-Chlor-2-p-toluyl-benzoesäure mit Ammoniak und Kupferpulver auf 190—195° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Hellgraugelbes Pulver. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° 6(oder 7)-Amino-2-methyl-anthrachinon.

2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel (*S. 667*). Liefert beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Eisessig und Behandeln des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Brom bei 50—90° 2-[6-Brom-3-acetamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 564).

NH_2 CO_2H
$CH_3 \cdot \langle\rangle \cdot CO \cdot \langle\rangle$

2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen der Säure (s. o.) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 279201; *C.* 1914 II, 1175; *Frdl.* 12, 897). — Krystalle (aus Benzol). F: 89—90°. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalz-Lösung 2-[3-Oxy-4-methyl-benzoyl]-benzoesäureäthylester.

N.N'-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff $C_{31}H_{24}O_7N_2 = [HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure in alkal. Lösung (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° 3-Amino-2-methyl-anthrachinon und wenig 1-Amino-2-methyl-anthrachinon. Die Suspension in Wasser oder Essigsäure liefert beim Behandeln mit Brom bei ca. 50° N.N'-Bis-[4-brom-2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff.

2-[3-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-p-Toluolsulfamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{19}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure und p-Toluolsulfochlorid (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 564). — Die Lösung in Essigsäure liefert beim Einleiten von Chlor bei 50° 2-[6-Chlor-3-p-toluolsulfamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure.

2-[6-Chlor-3-p-toluolsulfamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 6'-Chlor-3'-p-toluolsulfamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{18}O_5NClS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von 2-[3-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure bei 50° (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 564). — Stäbchen (aus Eisessig). F: 135°.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3-amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3'-amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_3NCl_4 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Tetrachlorphthalsäureanhydrid mit Toluol, Nitrierung des Reaktionsproduktes und folgende Reduktion (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — F: 255—260°. — Die Alkalisalze (gelbe Nadeln) sind ziemlich schwer löslich.

N.N'-Bis-[2-methyl-5-(3.4.5.6-tetrachlor-2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff $C_{31}H_{16}O_7N_2Cl_8$ = $[HO_2C \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in die wäßr. Lösung der Alkalisalze der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3-amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Calciumcarbonat (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° 5.6.7.8-Tetrachlor-3-amino-2-methyl-anthrachinon (?).

2-[6-Brom-3-acetamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 6'-Brom-3'-acetamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{14}O_4NBr$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure mit Acetanhydrid und Eisessig und Behandeln des mit Wasser verdünnten Reaktionsgemisches mit Brom anfangs bei 50°, später bei 90° (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 564). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 226°.

N.N'-Bis-[4-brom-2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff $C_{31}H_{22}O_7N_2Br_2$ = $[HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot NH]_2CO$. *B.* Durch Behandeln einer Suspension von N.N'-Bis-[2-methyl-5-(2-carboxy-benzoyl)-phenyl]-harnstoff in Wasser oder Essigsäure mit Brom bei ca. 50° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 448). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (3% SO_3-Gehalt) auf 130° 4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon.

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. *Aminoderivat der Benzyl-benzoyl-essigsäure* $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

[α-Carbäthoxyamino-benzyl]-benzoyl-essigsäureäthylester $C_{21}H_{23}O_5N$ = $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Benzaldehyd und Urethan in Alkohol unter Zusatz von wenig konz. Salzsäure (BIANCHI, SCHIFF, *G.* 41 II, 85). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, sehr schwer in Ligroin. Ist gegen Mineralsäuren sehr beständig.

2. *Aminoderivat der 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzoesäure* $C_{16}H_{14}O_3$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[5-Amino-2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure, 5-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2') $C_{16}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-[5-Chlor-2.4-dimethyl-benzoyl]-benzoesäure mit Ammoniak und Kupferpulver auf 195° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Blaßgelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 140° (Zers.).

NH_2 CO_2H
$CH_3 \cdot \langle\rangle \cdot CO \cdot \langle\rangle$
CH_3

e) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

4-Dimethylamino-α-benzoyl-zimtsäurenitril $C_{18}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und ω-Cyan-acetophenon in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (KAUFFMANN, *B.* 50, 527). — Ziegelrote Krystalle (aus Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, sehr schwer in Äther. Fluorescenz der festen Substanz und der Lösungen: K., *B.* 50, 1618. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die Lösung in konz. Salzsäure farblos.

f) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3$.

Aminoderivate der α.γ-Dibenzal-acetessigsäure $C_{18}H_{14}O_3$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$.

Verbindung $C_{22}H_{28}O_2N_4$ = $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot C[C(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH]:C(NH \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit der Verbindung $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH[C(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH] \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$, Ergw. Bd. X, S. 427.

α.γ-Bis-[α-dimethylamino-benzal]-acetessigsäure-dimethylamid $C_{24}H_{29}O_2N_3$ = $(CH_3)_2N \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO \cdot C[CO \cdot N(CH_3)_2]:C(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-5.6-dihydro-pyran (Syst. No. 2499) oder aus 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin

(Syst. No. 3240) beim Erhitzen mit 33%iger alkoholischer Dimethylamin-Lösung im Einschlußrohr auf 135—150° (SCHÖTTLE, Ж. 47, 677; *C.* 1916 I, 929). — Krystalle (aus Benzol). F: 218—219°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und heißem Benzol; schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in heißem Wasser. Unlöslich in Alkali, sehr leicht löslich in Salzsäure. — Bleibt beim Erwärmen mit verd. Säuren und verd. Alkalien unverändert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 120—125° γ-[α-Dimethylamino-benzal]-acetessigsäure-dimethylamid (S. 693). — Hydrochlorid. F: 228—230° (Zers.). — $3C_{24}H_{29}O_2N_3 + 4HCl + 2PtCl_4$.

g) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{18}H_{12}O_3$.

1. *Aminoderivat der 2-[Naphthoyl-(1)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4(oder 5)-Amino-2-α-naphthoyl-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4(oder 5)-Chlor-2-α-naphthoyl-benzoesäure mit 20%igem Ammoniak und Kupferpulver auf 190° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Graues Pulver. Löslich in Alkalien und in Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf 200—210° 6(oder 7)-Amino-1.2-benzo-anthrachinon (S. 480).

2. *Aminoderivat der 2-[Naphthoyl-(2)]-benzoesäure* $C_{18}H_{12}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[6(oder 7)-Amino-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[6(oder 7)-Chlor-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Ergw. Bd. X, S. 380) mit 30%igem Ammoniak in Gegenwart von Kupferchlorid auf 170—175° (BASF, D. R. P. 234917; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 584). — Dunkelgelbes Pulver. — Gibt mit 80%iger Schwefelsäure bei 200—210° 4'(oder 5')-Amino-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (S. 480).

2. Aminoderivat der 2-[5-Methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

2-[6-Amino-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{19}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_{10}H_5(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[6-Oxy-5-methyl-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit Ammoniumsulfit und Ammoniak im Einschlußrohr auf 135—140° und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Natronlauge (SCHOLL, NEUBERGER, *M.* 33, 528). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Nitrobenzol). Spaltet von 170° an Wasser ab, schmilzt bei ca. 212—213° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Äther, Chloroform und Xylol. — Geht beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (5% SO_3-Gehalt) bei 60° in 4'-Amino-3'-methyl-[benzo-(1'.2':1.2)-anthrachinon] (S. 480) über. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit schmutzig blaugrüner Farbe, in verd. Salzsäure, nicht aber in konz. Salzsäure, unter Bildung eines gelbroten Hydrochlorides.

h) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-34}O_3$.

α.α-Diphenyl-β-[4-dimethylamino-phenyl]-γ-benzoyl-buttersäuremethylester $C_{32}H_{31}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes schwaches Erwärmen von 3.3.6-Triphenyl-4-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-dihydro-pyron-(2) (Syst. No. 2643) mit 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge (STAUDINGER, ENDLE, *A.* 401, 289). — Blaßgelbe Krystalle (aus Methanol). F: 165°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 160—170° in Diphenylessigsäuremethylester und ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge erhält man Diphenylessigsäure und ω-[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon.

2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Aminoderivate der Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2) $C_7H_4O_4$ = $HC\!\!<\!\!{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot CO_2H$.

3.6-Dianilino-benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-methylester $C_{20}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C\cdot CO_2\cdot CH_3 \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-methylester und Anilin in Äther (BRUNNER, *M.* 34, 919). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 202° bis 203°.

3.6-Dianilino-benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{21}H_{18}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzochinon-(1.4)-carbonsäure-(2)-äthylester und Anilin in Äther (BRUNNER, *M.* 34, 929). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 178° bis 179°.

2. Aminoderivate der Benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_8H_6O_4$ = $HC\!\!<\!\!{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

3.6-Dianilino-benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{20}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusatz von Anilin zu einer Lösung von homogentisinsaurem Natrium, längeren Aufbewahren des Reaktionsgemisches an der Luft und Ansäuern (MÖRNER, *H.* 69, 357). — Kupferfarbene bis braunviolette Krystalle (aus Eisessig). F: 228°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Aceton und Anilin, schwer in Chloroform und in Eisessig, unlöslich in Äther. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure anfangs fuchsinrot, dann kirschrot, zuletzt dunkel braunviolett.

3.6-Di-p-toluidino-benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{22}H_{20}O_4N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung von homogentisinsaurem Natrium und p-Toluidin an der Luft und nachfolgenden Ansäuern (MÖRNER, *H.* 69, 359). — Dunkelrotbraune Krystalle (aus Eisessig). F: 231°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

3.6-Bis-[2.4-dimethyl-anilino]-benzochinon-(1.4)-essigsäure-(2) $C_{24}H_{24}O_4N_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CO_2H \atop CH\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Aufbewahren der wäßr. Lösung von homogentisinsaurem Natrium und asymm. m-Xylidin an der Luft und nachfolgenden Ansäuern (MÖRNER, *H.* 69, 360). — Braungelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 241°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

4-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) $C_{25}H_{13}O_6N$, Formel I. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3) und 2-Amino-anthrachinon in Eis-

essig auf dem Wasserbad (CASSELLA & Co., D. R. P. 280712; C. 1915 I, 75; Frdl. 12, 475). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Toluol und Nitrobenzol. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure sowie beim Behandeln mit Chlorsulfonsäure in der Kälte die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3237).

I. [Strukturformel: C=C·CO₂H, CO, CO, NH, CO, CO]

II. [Strukturformel: CO, CO, C=C, CO, HN, CO, CO]

c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_8O_4$.

1. *Aminoderivate der Anthrachinon-carbonsäure-(1)* $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$.

2-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid $C_{15}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit p-Toluolsulfamid und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol und Erwärmen des entstandenen roten Produktes mit 95%iger Schwefelsäure auf 60° (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 116). — Orangefarbene Krystalle (aus Nitrobenzol). Wird bei etwa 270° braun und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. — Gibt eine rote Küpe.

[Strukturformel: CO·NH₂, CO, CO, NH₂]

2-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Amino-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon in Alkohol mit 2 Mol Ammoniak in Wasser oder mit einem Gemisch aus je einem Mol Ammoniumchlorid, Kaliumcarbonat und Kaliumhydroxyd in der 4-fachen Menge Amylalkohol im Rohr auf 170—180° (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 116). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. — Gibt eine intensiv blaue Küpe.

2-Methylamino-1-cyan-anthrachinon $C_{16}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit Methylamin-hydrochlorid und Kaliumcarbonat in amylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 180—200° (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 117). — Orangebraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 305° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt eine blaue Küpe. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen gelb; die erwärmte Lösung wird beim Zufügen von etwas Wasser blaugrün, mit mehr Wasser schlägt die Färbung wieder in Gelb um.

2-[4-Chlor-anilino]-1-cyan-anthrachinon $C_{21}H_{11}O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Brom-1-cyan-anthrachinon mit p-Chlor-anilin in Alkohol im Rohr auf 180° bis 190° (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 118). — Bräunlichrotes krystallines Pulver. F: 265° (unkorr.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt eine intensiv grünlichblaue Küpe. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grünlichbraun unter Bildung von 7-Chlor-1.2-phthalyl-acridon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3237).

[Strukturformel: Cl, OC, NH, CO, CO]

[Anthrachinonyl-(1)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin, 2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-1-cyan-anthrachinon $C_{29}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Brom-1-cyan-anthrachinon beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* 405, 120; D. R. P. 269800; *C.* 1914 I, 720; *Frdl.* 11, 670; vgl dazu ULLMANN, *B.* 50, 404). — Bräunlich orangefarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, löslich in siedendem Nitrobenzol. — Liefert beim Erwärmen mit alkalischer $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rotbraune Küpe, aus der Baumwolle schwach orangebraun angefärbt wird. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blau; beim Erwärmen wird sie erst grün und dann braun, wobei 1.2;5.6-Diphthalyl-acridon entsteht.

[Anthrachinonyl-(2)]-[1-cyan-anthrachinonyl-(2)]-amin, 2-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-1-cyan-anthrachinon $C_{29}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$.

B. Aus 2-Brom-1-cyan-anthrachinon beim Kochen mit 2-Amino-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 122; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Braungelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Ist bei 310° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze. — Die Lösung in Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen hellbraun.

1.4 - Bis - [1 - cyan - anthrachinonyl - (2) - amino] - anthrachinon $C_{44}H_{20}O_6N_4$ = $[C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH]_2C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Brom-1-cyan-anthrachinon beim Kochen mit 1.4-Diamino-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 125; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Braunviolette Krystalle. Sehr schwer löslich selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln. — Gibt eine violette Küpe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird beim Erhitzen olivgrün.

1.5 - Bis - [1 - cyan - anthrachinonyl - (2) - amino] - anthrachinon $C_{44}H_{20}O_6N_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CN)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit 2-Brom-1-cyan-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 123; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Rotbraunes krystallines Pulver. Ist bei 315° noch nicht geschmolzen. Ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln sehr schwer löslich. — Die Lösung in alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung ist olivgrün und färbt Baumwolle rötlich. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen rotbraun.

1.8 - Bis - [1 - cyan - anthrachinonyl - (2) - amino] - anthrachinon $C_{44}H_{20}O_6N_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CN)\cdot NH\cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2\cdot NH\cdot C_6H_2(CN)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2-Brom-1-cyan-anthrachinon beim Kochen mit 1.8-Diamino-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol (SCHAARSCHMIDT, *A.* **405**, 124; D. R. P. 269800; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 670). — Dunkelrotbraunes krystallines Pulver (aus Nitrobenzol). Ist bei 315° noch nicht geschmolzen. — Gibt eine olivgrüne Küpe, die Baumwolle intensiv rotbraun färbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erhitzen rotbraun.

3 - Brom - 2 - amino - anthrachinon - carbonsäure - (1) $C_{15}H_8O_4NBr$ = $C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-1-cyan-anthrachinon beim Lösen in Schwefelsäure und Eingießen in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 271790; *C.* **1914** I, 1383; *Frdl.* **11**, 594). — Gelbe Flocken.

3-Brom-2-amino-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_7O_2N_2Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon beim Kochen mit Cuprocyanid und Pyridin (Höchster Farbw., D. R. P. 271790; *C.* **1914** I, 1383; *Frdl.* **11**, 594). — Gelbliche Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 297—300°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange und wird beim Erwärmen rot.

4-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Behandeln mit Cuprocyanid und Erhitzen des entstandenen Nitrils mit Sodalösung im Autoklaven auf 150° (GATTERMANN, *A.* **393**, 176). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 246—248° (Zers.).

5-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(1) $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(1) beim Erhitzen mit Natriumsulfid in Wasser (ULLMANN, VAN DER SCHALK, *A.* **388**, 210). Aus 5-Amino-1-cyan-anthrachinon beim Kochen mit konz. Schwefelsäure, besser beim Erhitzen mit Sodalösung im Autoklaven auf 150° (GATTERMANN, *A.* **393**, 177). — Rote Prismen (aus sehr verd. Salzsäure), F: 265° (G.); dunkelrote Blättchen (aus Eisessig), F: 277° (Zers.) (U., v. D. SCH.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Toluol, leicht in Aceton und Pyridin mit orangeroter Farbe (U., v. D. SCH.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit orangeroter Farbe (U., v. D. SCH.).

Nitril, 5-Amino-1-cyan-anthrachinon $C_{15}H_8O_2N_2$ = $H_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CN$. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon beim Diazotieren mit der berechneten Menge Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen des entstandenen 1-Amino-anthrachinon-diazoniumsulfats-(5) mit Cuprocyanid in Wasser auf 80° (GATTERMANN, *A.* **393**, 177). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 300°.

2. ***Aminoderivate der Anthrachinon-carbonsäure-(2)*** $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$.

1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und Kupferpulver im Rohr auf 160—165° (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 747) oder beim Kochen mit Kupferoxyd in wäßr. Ammoniak (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 602). Aus 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Natriumsulfid-Lösung (TERRES, *B.* **46**, 1639). 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) entsteht beim Verseifen von 1-Amino-2-cyan-anthrachinon mit warmer Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 275517; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 444). Bildet sich neben anderen Produkten beim Kochen von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon mit 30%iger methylalkoholischer Kalilauge (SCHOLL, *M.* **34**, 1019). In geringer Menge neben 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) aus 3'-Amino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') beim Erhitzen mit anhydridhaltiger Schwefelsäure auf etwa 180°; Trennung von 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze (AGFA, D. R. P. 248838; *C.* **1912** II, 301; *Frdl.* **10**, 604). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 286° (unkorr.) (T.; SCHOLL; U., B.), 291° (korr.) (U., B.). Leicht löslich in Anilin und siedendem Nitrobenzol, unlöslich in Ligroin (SCHOLL), unlöslich in Wasser (AGFA), schwer löslich in Äther, Benzol und Alkohol (BASF). — Überführung in 4-Brom-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2): SCHOLL; LOCHER, FIERZ, *Helv.* **10**, 668. Behandelt man 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) in Eisessig + Schwefelsäure mit Formaldehydlösung, nitriert das so erhaltene, in braungelben Nadeln krystallisierende Produkt mit der berechneten Menge Nitriersäure in schwefelsaurer Lösung und kocht darauf mit verd. Natronlauge, so erhält man 4-Nitro-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 279866; *C.* **1914** II, 1253; *Frdl.* **12**, 420). Beim Kochen mit 1-Chloranthrachinon, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht 3.4;5.6-Diphthalylacridon (Syst. No. 3237) (ECKERT, HALLA, *M.* **35**, 761). Über die Reaktion mit 2-Chloranthrachinon vgl. E., H., *M.* **35**, 757; SCHAARSCHMIDT, *B.* **50**, 164. Beim Kochen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol bildet sich die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4299) (SCHOLL). — 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) löst sich in Natronlauge und wäßr. Pyridin in der Hitze mit dunkelroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzbraun (SCHOLL). Liefert mit $Na_2S_2O_4$-Lösung eine rotbraune Küpe (SCHOLL). — **Natriumsalz.** Leicht löslich in Alkalilauge (AGFA). — $AgC_{15}H_8O_4N$ (SCHOLL). — $Ca(C_{15}H_8O_4N)_2$. Dunkelrote Krystalle (SCHOLL).

1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-amid durch Reduktion mit Ammoniumsulfid (TERRES, *B.* **46**, 1640). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 279—281° (unkorr.). Löslich in siedendem Nitrobenzol, ziemlich schwer löslich in Eisessig, schwer in niedriger siedenden Lösungsmitteln.

1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-nitril, 1-Amino-2-cyan-anthrachinon $C_{15}H_8O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)\cdot CN$. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Cuprocyanid und Pyridin auf 150° oder aus 2-Chlor-1-amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Cuprocyanid und Pyridin auf 180° (Höchster Farbw., D. R. P. 275517; *C.* **1914** II, 279; *Frdl.* **12**, 444). — Orangebraunes Krystallpulver (aus Chlorbenzol). F: 236° bis 242°.

1-Methylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Methylamin in Wasser (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 602). — Blaurote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 240° (Zers.). — Die Alkalisalze lösen sich in Wasser mit blaustichig-roter Farbe.

1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat und wenig Kupferacetat (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 747). Aus 1-Chloranthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Anilin, Natriumacetat und Kupferpulver auf 120—130° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* **10**, 708). Aus 1-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbad (SCHOLL, *M.* **34**, 1025). Aus 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Anilin (BASF, D. R. P. 237236, 247411; *C.* **1911** II, 735; **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 602, 708). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig) (U., BI.), braune Blättchen (aus Eisessig) (SCH.; BASF). F: 293—293,5° (unkorr.) (SCH.), 296,5° (korr.) (U., BI.), 297—298° (BASF). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, löslich in Nitrobenzol und Anilin in der Hitze mit

bläulichroter Farbe, in Ammoniak und Pyridin in der Kälte mit blauvioletter Farbe (U., BI.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3.4-Phthalyl-acridon (Syst. No. 3237) (U., BI.). Erhitzt man 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 10 Tln. 78%iger Schwefelsäure auf 90—100°, so erhält man neben 3.4-Phthalyl-acridon die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3366) (BAYER & Co., D. R. P. 262469; C. 1913 II, 553; Frdl. 11, 688). Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure und Wasserabspaltung aus dem hierbei erhaltenen N.N'-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)]-benzidin entsteht die Verbindung der Formel II (BRASS, B. 46, 2909; D. R. P. 268646; C. 1914 I, 316; Frdl. 11, 680). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (U., BI.; BASF). — Natriumsalz. Violettschwarze Nadeln (BASF).

I. [Strukturformel: C, N, $\cdot CO_2H$, CO]

II. [Strukturformel: CO, CO, CO, HN, $]_2$]

1-[4-Chlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{12}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4Cl$. B. Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit 4-Chlor-anilin in Gegenwart von Kupferpulver und Dimethylanilin auf 160° (BASF, D. R. P. 237236; C. 1911 II, 735; Frdl. 10, 709) oder beim Kochen mit 4-Chlor-anilin, Natriumcarbonat und Kupferoxyd in Wasser (BASF, D. R. P. 247411; C. 1912 II, 213; Frdl. 10, 602). — Rotes Pulver (BASF). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° 7-Chlor-3.4-phthalyl-acridon (Syst. No. 3237) (BASF, D. R. P. 237236) und die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3366) (BAYER & Co., D. R. P. 262469; C. 1913 II, 553; Frdl. 11, 688). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (BASF, D. R. P. 247411). — Natriumsalz. Goldglänzende Blättchen (BASF, D. R. P. 247411).

[Strukturformel: Cl, C, N, $\cdot CO_2H$, CO]

1-[2.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{11}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus 1-[2.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 256344; C. 1913 I, 759; Frdl. 11, 597). — Scharlachrotes Pulver. Löst sich in Alkalien mit violettroter Farbe.

1-[2.5-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{11}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus 1-[2.5-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-benzylester bei Einw. von Schwefelsäure in der Kälte (BASF, D. R. P. 267211; C. 1913 II, 2067; Frdl. 11, 599). — Gelbrote Flocken. Löst sich mit blauroter Farbe in verd. Alkalien.

1-[3.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{11}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus 1-[3.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifung (BASF, D. R. P. 256344; C. 1913 I, 759; Frdl. 11, 598). — Rotes Pulver. Löst sich leicht in Alkalien mit violettroter, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

1-[2.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{23}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester mit 2.4-Dichlor-anilin, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 256344; C. 1913 I, 759; Frdl. 11, 597). — Kupferrote Blättchen (aus wäßr. Aceton). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

1-[3.4-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{23}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Beim Kochen von 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester mit 3.4-Dichlor-anilin, Cuprochlorid und Dimethylanilin (BASF, D. R. P. 256344; C. 1913 I, 759; Frdl. 11, 598). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Löst sich in organischen Lösungsmitteln mit gelbstichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivbraun.

1-[2.5-Dichlor-anilino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-benzylester $C_{28}H_{17}O_4NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$. B. Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-benzylester beim Erhitzen mit 2.5-Dichlor-anilin in Nitrobenzol bei Gegenwart von Natriumacetat und Kupferoxyd auf 185—190° (BASF, D. R. P. 267211; C. 1913 II, 2067; Frdl. 11, 599). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol oder Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin mit gelbroter Farbe. Löst sich in Schwefelsäure unter Verseifung mit gelber Farbe.

1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{21}H_{12}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(COCl)\cdot NH\cdot C_6H_5$. B. Aus 1-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) oder ihrem Natriumsalz beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Benzol auf 50—60° (BASF, D. R. P. 237236, 237237; C. 1911 II, 735, 736; Frdl. 10, 708, 710). — Rotbraune Blättchen (aus Benzol). —

Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid, beim Erhitzen für sich auf 150—160° sowie beim Erhitzen mit Trichlorbenzol auf 200° 3.4-Phthalyl-acridon (Syst. No. 3237).

1-o-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) und o-Toluidin (BRASS, D. R. P. 268646; *C.* **1914** I, 316; *Frdl.* 11, 680). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: B.; vgl. B., *B.* **46**, 2908.

1-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Jod-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit p-Toluidin (SCHOLL, *M.* **34**, 1026). Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit p-Toluidin, Kupferpulver und Dimethylanilin auf 150—160° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* 10, 708). — Violette Blättchen (aus Eisessig). F: 276,5—277° (unkorr.) (SCH.). — Löst sich in Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit hell-grüngelber Farbe (BASF).

1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit β-Naphthylamin, Kaliumacetat und etwas Kupferacetat in Amylalkohol (ULLMANN, BINCER, *B.* **49**, 748), beim Kochen mit β-Naphthylamin und Soda in Wasser bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd (BASF, D. R. P. 237237, 247411; *C.* **1911** II, 736; **1912** II, 213; *Frdl.* 10, 603, 710) oder beim Erhitzen mit β-Naphthylamin, Kupferpulver und Dimethylanilin auf etwa 160° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* 10, 709). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). F: 261,5° (korr.) (U., B.). Fast unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol (U., B.). — Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid in Nitrobenzol 1.2-Benzo-5.6-phthalyl-acridon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3237) (U., B.; vgl. BASF, D. R. P. 248170; *C.* **1912** II, 216; *Frdl.* 11, 667). — Löst sich in Alkalien mit blauer bezw. blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer bezw. grüner Farbe (U., B.; BASF, D. R. P. 247411, 237236). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braunrot (U., B.). — Natriumsalz. Graphitähnliche Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (BASF, D. R. P. 247411).

HN CO CO CO

1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_{25}H_{14}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(COCl)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei etwa 50° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* **1911** II, 735; *Frdl.* 10, 709) oder beim Eintragen in Thionylchlorid bei Zimmertemperatur (BASF, D. R. P. 237237; *C.* **1911** II, 736; *Frdl.* 10, 710). — Hellrotbraunes Pulver. — Beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf 40—50°, beim Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 120° sowie beim Kochen mit Xylol erhält man 1.2-Benzo-5.6-phthalyl-acridon (Syst. No. 3237) (BASF, D. R. P. 237236, 237237).

1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit 1-Amino-anthrachinon, Calciumhydroxyd und Kupferpulver in Naphthalin zum Sieden oder beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 1-Chlor-anthrachinon, Magnesiumoxyd und Kupferpulver in Naphthalin (BASF, D. R. P. 268219; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* 11, 666). Aus 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* 11, 597). — Violettes Pulver. Löslich in Alkalien mit carminroter Farbe (BASF, D. R. P. 256344). Die anfangs gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelbrot (BASF, D. R. P. 256344, 268219).

CO CO ·CO₂H NH CO CO

1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{31}H_{19}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Gegenwart von Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* 11, 597). — Scharlachrote Nadeln (aus o-Dichlorbenzol). Löst sich in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

1-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 2-Amino-anthrachinon, Calciumhydroxyd und Kupferpulver in Naphthalin oder aus

CO CO ·CO₂H NH CO CO

1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 2-Chlor-anthrachinon, Magnesiumoxyd und Kupferpulver in Naphthalin (BASF, D. R. P. 268219; *C.* **1914** I, 204; *Frdl.* **11**, 666). Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon und Soda auf 220—230° (BASF, D. R. P. 279867; *C.* **1914** II, 1253; *Frdl.* **12**, 445). Aus 1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) und 2-Amino-anthrachinon beim Erhitzen in Naphthalin auf 210—220° (BASF, D. R. P. 279867). Aus 1-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 598). — Rotes Pulver. Löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin mit gelbroter Farbe (BASF, D. R. P. 279867). Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe (BASF, D. R. P. 256344, 268219, 279867); beim Erwärmen wird die Lösung gelbrot (BASF, D. R. P. 279867).

1-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{31}H_{19}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester beim Kochen mit 2-Amino-anthrachinon, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 597). — Orangegelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

1-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{15}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Äthylester beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 598). — Blauvioletter Niederschlag. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

1-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{31}H_{19}O_7N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_6H_2(OH)(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester beim Kochen mit 1-Amino-4-oxy-anthrachinon, Cuprochlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 256344; *C.* **1913** I, 759; *Frdl.* **11**, 598). — Violettblaue Nadeln (aus Nitrobenzol).

1-Acetamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{11}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (SCHOLL, *M.* **34**, 1021). — Braune Blättchen (aus Eisessig). F: 214—215°.

1-[β-Naphthyl-acetyl-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{27}H_{17}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 248170; *C.* **1912** II, 216; *Frdl.* **11**, 667). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 180—185° sowie beim Kochen in Trichlorbenzol 1.2-Benzo-5.6-phthalyl-acridon (Syst. No. 3237). Bei Einw. größerer Mengen konz. Schwefelsäure entsteht ein gelbes Produkt.

1-[Carboxymethyl-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{11}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Erwärmen mit Glykokoll und Kupferpulver in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbad (BASF, D. R. P. 247411; *C.* **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 603). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol).

3'-[2-Carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{30}H_{19}O_7N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), Soda, Natriumdicarbonat und Kupferpulver in Wasser (BASF, D. R. P. 237546, 247411; *C.* **1911** II, 736; **1912** II, 213; *Frdl.* **10**, 711, 603). — Violettes Pulver. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad ein Produkt, das beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 170° in 4-Methyl-1.2;5.6-diphthalyl-acridon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3237) übergeht (BASF, D. R. P. 237546). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber, in Alkalien mit rotvioletter Farbe (BASF, D. R. P. 237546, 247411). Die alkal. Lösung wird beim Zusatz von $Na_2S_2O_4$ hell braunrot (BASF, D. R. P. 237546).

4.4′-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-diphenylmethan $C_{43}H_{26}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 4.4′-Diamino-diphenylmethan, Dimethylanilin und Kupferpulver auf 145° (BASF, D. R. P. 237236; *C.* 1911 II, 735; *Frdl.* 10, 709). — Rotviolettes Pulver. — Überführung in einen Acridonfarbstoff: BASF. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe.

1.5-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{22}O_{10}N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 1.5-Diamino-anthrachinon, Calciumhydroxyd und Kupferpulver in Naphthalin oder von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit 1.5-Dichlor-anthrachinon, Kupferpulver und Magnesiumoxyd in Naphthalin (BASF, D. R. P. 268219; *C.* 1914 I, 204; *Frdl.* 11, 666). — Braunrotes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

2.6-Bis-[2-carboxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon $C_{44}H_{22}O_{10}N_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) und 2.6-Diamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Naphthalin auf 200° (BASF, D. R. P. 279867; *C.* 1914 II, 1253; *Frdl.* 12, 445). — Braunrotes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Anilin und Pyridin, schwer in heißem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivfarben und wird beim Erhitzen bräunlichgelb.

4-Brom-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Tln. 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit 1 Tl. Brom in heißem o-Dichlorbenzol (LOCHER, FIERZ, *Helv.* 10, 668; vgl. auch SCHOLL, *M.* 34, 1022). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 324—325° (L., F.). Schwer löslich in siedendem Toluol, Eisessig und o-Dichlorbenzol, fast unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, leicht löslich in Nitrobenzol (L., F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (L., F.).

4-Nitro-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Behandeln mit Formaldehyd-Lösung in Eisessig + Schwefelsäure, Lösen des Reaktionsproduktes in konz. Schwefelsäure, Zufügen der berechneten Menge Nitriersäure und Zersetzen der erhaltenen Formaldehyd-Verbindung der 4-Nitro-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Kochen mit verd. Natronlauge (BASF, D. R. P. 279866; *C.* 1914 II, 1253; *Frdl.* 12, 420). Die Verbindung mit Formaldehyd entsteht auch beim Nitrieren einer Mischung von 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) und polymerem Formaldehyd in schwefelsaurer Lösung (BASF). — Gelbbraunes Pulver. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, ziemlich leicht in Trichlorbenzol und Nitrobenzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die alkal. Lösungen sind rot. — Kaliumsalz. Schwer löslich.

x-Nitro-1-β-naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{25}H_{14}O_6N_2 = O_2N\cdot C_{14}H_6O_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 1-Chlor-x-nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit β-Naphthylamin, Soda, Natriumdicarbonat und Kupferoxyd in Wasser (BASF, D. R. P. 247411; *C.* 1912 II, 213; *Frdl.* 10, 603). — Schwarzes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — Natriumsalz. Dunkelvioletter Niederschlag.

3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak und Kupferpulver im Rohr auf 160—180° (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47,

562). Aus 3′-Amino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4′) beim Erhitzen mit anhydridhaltiger Schwefelsäure auf etwa 180°, neben einer geringeren Menge 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2); Trennung auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Natriumsalze (AGFA, D. R. P. 248838; *C.* 1912 II, 301; *Frdl.* 10, 604). Bei gelindem Erhitzen von 3-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* 1916 II, 292; *Frdl.* 12, 446). Aus Anthrachinon-dicarbonsäure-(2.3)-monoamid beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit-Lösung auf 80—85° oder mit Jodosobenzol in alkal. Lösung auf 60—70° (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] 82, 213). — Orangegelbe bezw. bräunlichgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 362—363° (U., D.). Unlöslich in Wasser und Chloroform (W., M.), in Äther und Benzol (U., D.; W., M.), schwer löslich in Eisessig (W., M.), löslich in heißem Nitrobenzol und Pyridin (U., D.). — Über die bei der Kalischmelze entstehenden Produkte vgl. W., M. Beim Kochen mit Chloressigsäure entsteht 3-Chloracetamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) neben anderen Produkten (W., M.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (U., D.). — $NH_4C_{15}H_8O_4N$. Orangefarbene Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (W., M.). — $NaC_{15}H_8O_4N$. Rote Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., M.). Fast unlöslich in Alkalilauge (AGFA, D. R. P. 248838). — $AgC_{15}H_8O_4N$. Orangegelbe Flocken (W., M.). — $Ba(C_{15}H_8O_4N)_2$. Carminrote Flocken (W., M.).

3-Anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Anilin in Gegenwart von wasserfreiem Kaliumacetat und Kupferacetat (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 562). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 316—317°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Nitrobenzol. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Toluol das Chlorid, das beim Erhitzen in Nitrobenzol in 2.3-Phthalyl-acridon (Syst. No. 3237) übergeht. — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe, die beim Erhitzen in Rot umschlägt. — Die Alkalisalze sind rotviolett und schwer löslich in Wasser.

3-β-Naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit β-Naphthylamin, Kaliumacetat und Kupferacetat in Amylalkohol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 563). — Tiefrote Nadeln (aus Pyridin). F: 332° (korr.). Unlöslich in Ligroin, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Eisessig, leicht in Nitrobenzol und Pyridin. — Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Toluol und Erhitzen des entstandenen Säurechlorids in Nitrobenzol 1.2-Benzo-6.7-phthalyl-acridon. — Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit blauvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Rot umschlägt.

3-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 1-Chlor-anthrachinon, Kupferpulver und Calciumacetat in Naphthalin (BASF, D. R. P. 268219; *C.* 1914 I, 204; *Frdl.* 11, 666). — Rotes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erhitzen auf 120—130° gelbrot.

3-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{31}H_{19}O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2)-äthylester beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon, Kaliumacetat und Kupferacetat in Nitrobenzol (ULLMANN, DASGUPTA, *B.* 47, 564). — Rote Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). F: 314° (korr.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Nitrobenzol und Pyridin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 150° 2.3;5.6-Diphthalyl-acridon (Syst. No. 3237). — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist blau; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Braun um.

3-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{29}H_{15}O_6N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit 2-Amino-anthrachinon, Kupferpulver und Magnesiumcarbonat in Naphthalin (BASF, D. R. P. 268219; *C.* 1914 I, 204; *Frdl.* 11, 666). — Gelbrotes Pulver. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erhitzen auf 120° gelbrot.

3-Acetamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{11}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] 82, 216). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. — Liefert mit Alkalien Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind und beim Aufbewahren in wäßr. Lösung sich zersetzen.

3-Chloracetamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{10}O_5NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen

mit Chloressigsäure (WILLGERODT, MAFFEZZOLI, *J. pr.* [2] **82**, 217). — Orangerote Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 350°.

3-p-Toluolsulfamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{15}O_6NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* 1916 II, 292; *Frdl.* **12**, 446). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Löst sich in Alkalien mit orangeroter Farbe.

5-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Reduktion mit Natriumsulfid oder alkal. Zinnchlorür-Lösung (ECKERT, *M.* **35**, 295). — Braunrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 338°. Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Aceton und Eisessig.

5(oder 8)-p-Toluidino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{15}O_4N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 5(oder 8)-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 262469; *C.* 1913 II, 553; *Frdl.* **11**, 688). — Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 120—130° eine Verbindung der Formel I oder II (Syst. No. 3366).

1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von 2'-Amino-5'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') mit 95%iger Schwefelsäure auf 190° (AGFA, D. R. P. 261885; *C.* 1913 II, 397; *Frdl.* **11**, 568). Aus 1-Amino-4-p-toluolsulfamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* 1916 II, 292; *Frdl.* **12**, 447). — Bronzeglänzende, dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 350°; unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Eisessig und heißem Nitrobenzol; die Lösung in Alkalien ist blau (AGFA, D. R. P. 261885). — Färbt Wolle blau (AGFA, D. R. P. 293100). — Sulfat. Braunrote Nadeln (AGFA, D. R. P. 261885).

1-Amino-4-p-toluolsulfamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{22}H_{16}O_6N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(CO_2H)(NH_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von (nicht näher beschriebener) 4-Chlor-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* 1916 II, 292; *Frdl.* **12**, 446). — Violette Nadeln. Fast unlöslich in Wasser (AGFA, D. R. P. 293100). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge mit bläulich-violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (AGFA, D. R. P. 287013; *C.* 1915 II, 774; *Frdl.* **12**, 516). — Verwendung des Bariumsalzes als Farblack: AGFA, D. R. P. 287013. — Natriumsalz. Violette, bronzeglänzende Blättchen (AGFA, D. R. P. 293100).

3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylmalonsäure-äthylester-nitril, 2-[2-Carboxy-benzamino]-benzoylcyanessigsäure-äthylester $C_{20}H_{16}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Phthalimido-benzoylcyanessigsäure-äthylester (Syst. No. 3216) bei Einw. von Alkalilauge (GABRIEL, *B.* **51**, 1503). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert oberhalb 255° und schmilzt gegen 263—265° (Zers.). — Liefert beim Erwärmen mit Eisessig 2.4-Dioxy-3-cyan-chinolin und Phthalsäure. — Die Lösung wird durch Ferrichlorid kirschrot gefärbt. — $Ag_2C_{20}H_{14}O_6N_2$. Pulveriger Niederschlag.

b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{15}H_{10}O_5$.

1. *Aminoderivate der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4')* $C_{15}H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

3'-Amino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') $C_{15}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') durch Reduktion (AGFA, D. R. P. 248838; *C.* 1912 II, 301; *Frdl.* 10, 604). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: ca. 265°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit anhydridhaltiger Schwefelsäure auf 180° ca. 70% 3-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2) und ca. 30% 1-Amino-anthrachinon-carbonsäure-(2).

CO_2H NH_2
$\langle\,\rangle$-CO-$\langle\,\rangle \cdot CO_2H$

6'-Brom-3'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') $C_{17}H_{12}O_6NBr = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3'-Amino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') beim Erwärmen mit Acetanhydrid in Eisessig, Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser und folgenden Behandeln mit Brom bei 50° (AGFA, D. R. P. 254091; *C.* 1913 I, 196; *Frdl.* 11, 565). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 264—266°.

6'-Nitro-3'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') $C_{17}H_{12}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 6'-Nitro-3'-acetamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Oxydation mit Permanganat (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 566). — F: 247°.

2'-Amino-5'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') $C_{17}H_{14}O_6N_2$, Formel I. *B.* Aus 6'-Nitro-3'-acetamino-benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') durch Reduktion (AGFA, D. R. P. 258343; *C.* 1913 I, 1481; *Frdl.* 11, 566). — Dunkelgelbe Nadeln. F: ca. 315° (unscharf)

I. CO_2H NH_2 / $\langle\,\rangle \cdot CO \cdot \langle\,\rangle \cdot CO_2H$ / $NH \cdot CO \cdot CH_3$

II. CO—NH / CO / $\cdot CO_2H$ / $\cdot NH_2$

(AGFA, D. R. P. 258343). — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Schwefelsäure das Sulfat der Verbindung der Formel II (Syst. No. 3442) (AGFA, D. R. P. 258343; D. R. P. 261885; *C.* 1913 II, 397; *Frdl.* 11, 568). Beim Erhitzen mit 95%iger Schwefelsäure auf 190° entsteht das Sulfat der 1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) (AGFA, D. R. P. 261885).

2. *Aminoderivat der Benzophenon-dicarbonsäure-(3.3')* $C_{15}H_{10}O_5$ = $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$.

4.4'-Diamino-benzophenon-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Dinatriumsalz der 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') durch Erhitzen mit krystallisiertem Natriumsulfid und Schwefel zum Sieden; Reinigung über das Magnesiumsalz (BASF, D. R. P. 289108; *C.* 1916 I, 196; *Frdl.* 12, 208). — Blaßgelber Niederschlag. F: ca. 305° (Zers.). Fast unlöslich in sehr verd. Salzsäure, schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, leicht in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen.

CO_2H CO_2H
$H_2N \cdot \langle\,\rangle$-CO-$\langle\,\rangle \cdot NH_2$

2. Aminoderivate der γ-Oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäure $C_{19}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

α.ε-Diamino-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylester $C_{23}H_{28}O_5N_2 = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf das Hydrochlorid des α.ε-Diamino-γ-imino-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylesters (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 47, 1131; *C.* 1916 I, 1056). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Die alkoh. Lösung wird durch Ferrichlorid rot gefärbt.

α.ε-Diamino-γ-imino-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylester $C_{23}H_{29}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 2.6-Diphenyl-piperidon-(4)-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester bei der Einw. von 2 Mol Benzaldehyd auf 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester unter Kühlung und Sättigung mit trocknem Ammoniak (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 47, 1131; *C.* 1916 I, 1055; vgl.

P.-K., Ж. 42, 302; *J. pr.* [2] 85, 7; P.-K., ZONEW, Ж. 38, 551; *B.* 39, 1358). — Krystalle (aus Benzol). F: 160°; ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und Alkohol (P.-K., Ж. 47, 1131; *C.* 1916 I, 1055). — Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von wäßr. Ammoniak α.ε-Diamino-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylester (P.-K., Ж. 47, 1131; *C.* 1916 I, 1056). — Hydrochlorid. Krystalle. F: ca. 200° (Zers.) (P.-K., Ж. 47, 1131; *C.* 1916 I, 1056). Löslich in Wasser.

α.ε-Bis-benzylamino-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan-β.δ-dicarbonsäurediäthylester $C_{37}H_{40}O_5N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln einer Lösung von 1 Mol Acetondicarbonsäurediäthylester und 2 Mol Benzaldehyd in kaltem Benzol mit 2 Mol Benzylamin (PETRENKO-KRITSCHENKO, Ж. 47, 1129; *C.* 1916 I, 1055). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—124°. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Benzol sowie in kaltem Alkohol.

N. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

β-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-propionsäure $C_{12}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 674*). Liefert bei der Kondensation mit Resorcin-sulfonsäure-(4) und mit Resorcin-disulfonsäure-(4.6) in Gegenwart von Schwefelsäure rote Beizenfarbstoffe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652; *C.* 1912 I, 1066; *Frdl.* 10, 236).

[Formel: $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ am Benzolring, ·OH, $N(CH_3)_2$]

b) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. *Aminoderivate der 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure* $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4′-Dimethylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 675*). Verwendung zur Darstellung von Beizenfarbstoffen der Rhodolreihe: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652, 244653, 245231; *C.* 1912 I, 1066, 1268; *Frdl.* 10, 236, 239, 241.

[Formel: $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

2-[4-Äthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4′-Äthylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{16}H_{15}O_4N = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 675*). Liefert bei der Kondensation mit Resorcin-sulfonsäure-(4), mit Resorcin-disulfonsäure-(4.6), mit Pyrogallol-sulfonsäure-(4) oder mit Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6) in Gegenwart von Schwefelsäure Beizenfarbstoffe der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652; *C.* 1912 I, 1066; *Frdl.* 10, 236).

2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4′-Diäthylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{19}O_4N = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (*S. 675*). Liefert bei der Kondensation mit Resorcin-sulfonsäure-(4), Resorcin-disulfonsäure-(4.6), Pyrogallol-sulfonsäure-(4) oder Pyrogallol-disulfonsäure-(4.5 oder 4.6) in Gegenwart von Schwefelsäure Beizenfarbstoffe der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652, 293741; *C.* 1912 I, 1066; 1916 II, 621; *Frdl.* 10, 236; 12, 916).

2-[4-Anilino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4′-Anilino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{20}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Liefert bei der Kondensation mit Resorcinsulfonsäuren und mit Pyrogallolsulfonsäuren in Gegenwart von

Schwefelsäure Beizenfarbstoffe der Rhodolreihe (DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 244652; *C.* 1912 I, 1066; *Frdl.* 10, 236).

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{18}H_{15}O_4NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2H$ (*S. 676*). *B.* Zur Bildung aus Tetrachlorphthalsäure-anhydrid und 3-Diäthylamino-phenol (Höchster Farbw., D. R. P. 118077; *C.* 1901 I, 602; HALLER, UMBGROVE, *Bl.* [3] 25, 746) vgl. ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2105. — Gelbliche Krystalle (aus Methanol, Alkohol, Aceton oder Äther). Schmilzt bei 217° unter Zersetzung und Rotfärbung [1]). Schwer löslich in Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Alkalien 2.3.4-Trichlor-6-diäthylamino-xanthon-carbonsäure-(1). Anlagerung von Chlorwasserstoff: O., R., *Am. Soc.* 38, 2110. Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entstehen Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthyl-amino-2-acetoxy-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid und 4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-2-acetoxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2644). — Monoammoniumsalz. Hygroskopisch. — $(NH_4)_2C_{18}H_{13}O_4NCl_4$. Gelb. — $AgC_{18}H_{14}O_4NCl_4$. Gelbe Krystalle. — Verbindung mit 3-Diäthylamino-phenol $C_{18}H_{15}O_4NCl_4 + C_{10}H_{15}ON$. *B.* Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 3-Diäthylamino-phenol beim Schmelzen oder beim Kochen in Toluol. Prismen (aus Methanol). Schmilzt bei 198° unter Zersetzung und Rotfärbung. Löslich in Methanol, Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht löslich in Toluol und Xylol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{19}H_{17}O_4NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure beim Kochen mit Chlorwasserstoff in absol. Methanol (ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2108). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 146° bis 148°. Löslich in Methanol, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Essigester. — $C_{19}H_{17}O_4NCl_4 + 2HCl$. Farblos. Spaltet an trockner Luft 1 Mol Chlorwasserstoff unter Gelbfärbung ab.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl]-benzoesäuremethylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-2′-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester $C_{21}H_{19}O_5NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (s. u.) beim Kochen in Methanol (ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2110). — Gelb. F: 152—155°. — Monohydrochlorid. Hellgelb. — Dihydrochlorid. Farblos.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-2′-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{20}H_{19}O_4NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2109). — Krystalle (aus Äther). F: 120°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl]-benzoesäureäthylester, 3.4.5.6-Tetrachlor-4′-diäthylamino-2′-acetoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{22}H_{21}O_5NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (s. u.) beim Kochen mit Alkohol (ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2110). — Gelb. F: 190—192°.

Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid $C_{22}H_{19}O_6NCl_4$ = $(C_2H_5)_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6Cl_4\cdot CO\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-2-acetoxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2644) aus 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (ORNDORFF, ROSE, *Am. Soc.* 38, 2109). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: 174—180°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester, Äther und Benzol. — Wird durch verd. Kalilauge verseift. Beim Kochen mit Methanol oder Alkohol entsteht der Methylester bezw. Äthylester der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-acetoxy-benzoyl]-benzoesäure.

2. ***Aminoderivat der 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-[3-Amino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3′-Amino-4′-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Chlor-3′-nitro-benzophenon-carbonsäure-(2) bei Einw. von methylalkoholischer Kalilauge in der Wärme und folgender Reduktion (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 449). —

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$$

[1]) Der von HALLER, UMBGROVE angegebene Schmelzpunkt 198° ist der Schmelzpunkt der additionellen Verbindung mit 3-Diäthylamino-phenol $C_{18}H_{15}O_4NCl_4 + C_{10}H_{15}ON$.

Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160° erhält man geringe Mengen eines aus Nitrobenzol in braungelben Nadeln vom Schmelzpunkt 270° krystallisierenden Produktes. Alkalisalze der 2-[3-Amino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure liefern beim Behandeln mit Phosgen in wäßr. Lösung und folgenden Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100—130° 3-Amino-2-methoxy-anthrachinon.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Aminoderivat der 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure $C_{18}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel (*S. 676*). *B.* Aus 2-[4-Nitroso-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure durch Reduktion (Geigy A.G., D. R. P. 223306; *C.* 1910 II, 349; *Frdl.* 10, 195). — Liefert bei der Kondensation mit Resorcin oder Pyrogallol in Gegenwart von Zinkchlorid oder Schwefelsäure Beizenfarbstoffe (Geigy A.G., D. R. P. 290508; *C.* 1916 I, 537; *Frdl.* 12, 220).

$H_2N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

2. Aminoderivat der 3-Oxy-4-[4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2) $C_{19}H_{14}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H$.

3-Oxy-4-[α-anilino-4-phenylimino-methyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester $C_{32}H_{26}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-4-[α-chlor-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester mit Anilin in Benzol (Lugner, *M.* 36, 158). — Krystalle (aus Benzol). F: 171°. — Liefert beim Kochen mit Phenylhydrazin in Benzol 3-Oxy-4-[α-anilino-4-phenylhydrazonomethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester (Syst. No. 2065). — Wird bei Einw. von konz. Schwefelsäure kirschrot; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

$C_6H_5\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1-Anilino-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{28}H_{19}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht die aus Anilin und 1.4-Dichlor-anthrachinon-carbonsäure-(2) erhältliche 4-Chlor-1-anilino-anthrachinon-carbonsäure-(2) mit Thio-p-kresol in verd. Kalilauge (BASF, D. R. P. 248996; *C.* 1912 II, 399; *Frdl.* 11, 675). — Blauviolettes Pulver. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlorbenzol auf dem Wasserbad 2-p-Tolylmercapto-3.4-phthalyl-acridon (Syst. No. 3241). — Löst sich in Alkalien mit blauer, in Schwefelsäure mit roter Farbe.

$C_6H_4(CO)_2C_6H(CO_2H)(NH\cdot C_6H_5)(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)$

1-β-Naphthylamino-4-p-tolylmercapto-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{32}H_{21}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H(CO_2H)(S\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 4-Chlor-1-β-naphthylamino-anthrachinon-carbonsäure-(2) beim Kochen mit Thio-p-kresol in verd. Kalilauge (BASF, D. R. P. 248996; *C.* 1912 II, 399; *Frdl.* 11, 676). — Grünes Pulver. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in o-Dichlorbenzol auf dem Wasserbad 7-p-Tolylmercapto-1.2-benzo-5.6-phthalyl-acridon (Syst. No. 3241). — Schwer löslich in Alkalien mit grünblauer Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter, rasch nach Blau umschlagender Farbe.

O. Amino-sulfinsäuren.

Aminoderivate der Monosulfinsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$.

1. Aminoderivate der Benzolsulfinsäure $C_6H_6O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2H$.

2-Amino-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_7O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Aus 2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol und Behandlung der entstandenen 2-Acetamino-benzol-sulfinsäure-(1) mit alkoh. Kalilauge (CLAASZ, *A.* **380**, 309). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol + Essigester). F: 141° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

2-Oxalamino-benzol-sulfinsäure-(1), Oxanilsäure-o-sulfinsäure $C_8H_7O_5NS = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$. *B.* Beim Kochen von Oximino-sulfazon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4298) mit verd. Salzsäure in Essigsäure (CLAASZ, *B.* **49**, 362). — Krystalle. F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

$C_6H_4<^{NH \cdot CO}_{SO_2 \cdot C:N \cdot OH}$

5-Brom-2-amino-benzol-sulfinsäure-(1) $C_6H_6O_2NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfinsäure-(1) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (CLAASZ, *A.* **380**, 308). — Nadeln (aus Pyridin). Zersetzt sich bei 160—163°. Schwer löslich in Alkohol und siedendem Aceton, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin. — $NaC_6H_5O_2NBrS + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

(Formel: Benzolring mit SO_2H, NH_2, Br)

5-Brom-2-methylamino-benzol-sulfinsäure-(1) $C_7H_8O_2NBrS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-2-methylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol (CLAASZ, *A.* **380**, 311). — Krystallpulver. F: 166°.

5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfinsäure-(1) $C_8H_8O_3NBrS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2H$. *B.* Aus 5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol (CLAASZ, *A.* **380**, 307). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 138—140° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in siedendem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

5-Brom-2-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfinsäure-(1), 4-Brom-phenylglycin-sulfinsäure-(2) $C_8H_8O_4NBrS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot SO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-phenylglycin-sulfonsäure-(2)-chlorid durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol (CLAASZ, *A.* **380**, 310). Durch Kondensation von 5-Brom-2-amino-benzol-sulfinsäure-(1) mit Formaldehyd und Kaliumcyanid und Verseifen des entstandenen Nitrils (CL.). — F: 219—221° (Zers.). Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

2. Aminoderivat der Toluol-sulfinsäure-(2) $C_7H_8O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$.

4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfinsäure-(2) $C_{21}H_{15}O_4NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2H$. *B.* Aus 4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid beim Erhitzen mit Natriumsulfid-Lösung auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* **1913 II**, 829; *Frdl.* **11**, 544). — Braune Flocken. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot; beim Erwärmen schlägt die Farbe in Violettschwarz um.

b) Aminoderivate der Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-22}O_2S$.

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfinsäure $C_{23}H_{26}O_2N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von $Na_2S_2O_4$ auf Malachitgrün in verd. Natronlauge unter Kühlung (WIELAND, *B.* 52, 885). — $NaC_{23}H_{25}O_2N_2S + 3H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge. Färbt sich an der Luft grün.

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-α-sulfinsäure $C_{25}H_{31}O_2N_3S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot SO_2H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von Krystallviolett mit $Na_2S_2O_4$ in verd. Natronlauge (WIELAND, *B.* 52, 883; D. R. P. 308298; *C.* 1918 II, 782; *Frdl.* 13, 340). — Beim Erwärmen in einer Stickstoffatmosphäre mit Natronlauge auf dem Wasserbad entsteht Leukokrystallviolett. Leitet man durch die Lösung in stark verd. Natronlauge Luft, so erhält man die Carbinolbase des Krystallvioletts und ein blaues, schwefelhaltiges Produkt, das durch Einw. von verd. Salzsäure in Krystallviolett übergeht. — $NaC_{25}H_{30}O_2N_3S + 3H_2O$. Krystalle. Wird beim Aufbewahren blau.

P. Amino-oxo-sulfinsäuren.

Aminoderivate der Sulfinsäuren der Dioxo-Verbindungen.

4-Amino-anthrachinon-sulfinsäure-(1) $C_{14}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch die alkal. Lösung von 4-Amino-anthrachinon-sulfensäure-(1) (S. 506) (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* 52, 2195). — Rote Nadeln. F: 191° (Zers.). — Bei der Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig entsteht [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-schwefelbromid (S. 506). — Kaliumsalz. Bronzeglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Q. Amino-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Aminoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$.

Monoaminoderivate der Benzolsulfonsäure.

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(2), Orthanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 681)*. *B.* Man reduziert das bei der Nitrierung von Benzolsulfonsäure entstandene Isomerengemisch (vgl. bei 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), Ergw. Bd. XI/XII, S. 20) nach Zugabe von Magnesiumoxyd mit Eisen und Schwefelsäure; aus der Lösung krystallisieren zuerst die Magnesiumsalze der 3- und 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), aus der Mutterlauge läßt sich 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) als Kaliumsalz abscheiden (OBERMILLER, D. R. P. 281176; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 125). Beim Kochen von o-Nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 157) mit verd. Methanol (ZINCKE, FARR, *A.* 391, 66). Beim Erhitzen von 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° (VAN DORSSEN, *R.* 29, 373). — Löslich in siedendem Alkohol (v. D.). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1509; vgl. a. v. D. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4{,}29 \times 10^{-3}$ (B., *Soc.* 115, 1508). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 237742; *C.* 1911 II, 1083; *Frdl.* 10, 901.

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, Anilin-sulfonsäure-(2)-amid $C_6H_8O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$ *(S. 682)*. *B.* Aus dem Anhydrid des Carbanilsäure-[sulfonsäure-(2)-amids] $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO\\SO_2\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4547) durch Kochen mit Anilin (SCHRADER, *J. pr.* [2] 95, 395). — F: 153°. — $C_6H_8O_2N_2S + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 201°.

2 - Amino - benzol - sulfonsäure - (1) - anilid, Anilin - sulfonsäure - (2) - anilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* 43, 2700). — Nadeln. F: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung und folgenden Zusatz von Natriumacetat die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N\\SO_2\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4671). Diazotiert man 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid in Essigsäure + Salzsäure und verkocht die Diazoniumsalzlösung, so erhält man die Verbindung nebenstehender Formel und geringe Mengen 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-anilid. — Hydrochlorid. Nadeln.

[Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch ·NH·SO₂· und eine direkte Bindung]

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid, Anilin-sulfonsäure-(2)-methylanilid $C_{13}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-methylanilid mit Zinnchlorür und Salzsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* 43, 2702). — Krystalle. F: 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Diazotieren in Essigsäure + Salzsäure und Verkochen der Diazoniumsalzlösung die Verbindung nebenstehender Formel.

[Formel: zwei Benzolringe, verbunden durch ·N(CH₃)·SO₂· und eine direkte Bindung]

2 - Amino - benzol - sulfonsäure - (1) - β - naphthylamid, Anilin - sulfonsäure - (2) - β-naphthylamid $C_{16}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-β-naphthylamid mit Zinnchlorür und Salzsäure (ULLMANN, GROSS, *B.* 43, 2703). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 113°. — Liefert mit Natriumnitrit in Essigsäure + Salzsäure auf Zusatz von Natriumacetat zur Diazoniumsalzlösung die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N\\SO_2\cdot N\cdot C_{10}H_7\end{matrix}$ (Syst. No. 4671).

2 - Methylamino - benzol - sulfonsäure - (1), N - Methyl - anilin - sulfonsäure - (2) $C_7H_9O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 682)*. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) oder deren Natriumsalz mit Methyljodid unter Druck auf 100° (CLAASZ, *A.* 380, 312).

2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(2) $C_8H_9O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Acetanhydrid (CLAASZ, *A.* 380, 309). — Das Bariumsalz liefert bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure bei 3—7° 5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (BOYLE, *Soc.* 99, 329).

2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_8H_8O_3NClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) (CLAASZ, *A.* 380, 309). — Sehr unbeständig. — Liefert beim Reduzieren mit Zinkstaub in Alkohol und Kochen der entstandenen 2-Acetamino-benzol-sulfinsäure-(1) mit alkoh. Kalilauge 2-Amino-benzol-sulfinsäure-(1).

2-Benzamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Benzoyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid $C_{13}H_{12}O_3N_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid und Benzoylchlorid (SCHRADER, *J. pr.* [2] 95, 396). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 198°.

2 - Carbäthoxyamino - benzol - sulfonsäure - (1) - amid, Carbanilsäureäthylester-sulfonsäure-(2)-amid $C_9H_{12}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O_2C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid mit Chlorameisensäureäthylester (SCHRADER, *J. pr.* [2] 95, 396). Aus dem Anhydrid des Carbanilsäure-[sulfonsäure-(2)-amids] $C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO\\SO_2\cdot NH\end{matrix}$ (Syst. No. 4547) beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 125° (SCH., *J. pr.* [2] 95, 394). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137°.

4-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel (*S. 683*). *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-nitro-phenylschwefelchlorid (Ergw. Bd. VI, S. 162) mit verd. Methanol, neben anderen Produkten (ZINCKE, *A.* **416**, 95). — Nädelchen (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914 I**, 1983; *Frdl.* **12**, 348.

SO_3H · NH_2 · Cl

4.5-Dichlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 684*). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934, 293184; *C.* **1914 I**, 1983; **1916 II**, 291; *Frdl.* **12**, 348; **13**, 515.

SO_3H · NH_2 · Cl · Cl

5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel (*S. 684*). Beim Einleiten eines mit der berechneten Menge Bromdampf gesättigten Luftstroms in eine wäßr. Lösung von 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) erhält man 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 47).

SO_3H · NH_2 · Br

5-Brom-2-methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-4-brom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_7H_8O_3NBrS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Methyljodid in Methanol auf 100° unter Druck (CLAASZ, *A.* **380**, 311). — Nadeln (aus Wasser). — $NaC_7H_7O_3NBrS$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_7O_2NClBrS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 5-Brom-2-methylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (CLAASZ, *A.* **380**, 311). — Dickes rotbraunes Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol 5-Brom-2-methylamino-benzol-sulfinsäure-(1).

5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-4-brom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_4NBrS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Acetanhydrid auf 170—180° (CLAASZ, *A.* **380**, 306). — Nädelchen. Zersetzt sich bei 290—292°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — $NaC_8H_7O_4NBrS + H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Chlorid $C_8H_7O_3NClBrS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das getrocknete Natriumsalz der 5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) (CLAASZ, *A.* **380**, 307). — F: 121—122°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol 5-Brom-2-acetamino-benzol-sulfinsäure-(1).

5-Brom-2-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, 4-Brom-phenylglycin-[sulfonsäure-(2)-chlorid] $C_8H_7O_4NClBrS = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das getrocknete saure Natriumsalz der 4-Brom-phenylglycin-sulfonsäure-(2) (CLAASZ, *A.* **380**, 310). — Gelbe Masse (aus siedendem Benzol). F: 158° (Zers.). Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol in der Wärme 4-Brom-phenylglycin-sulfinsäure-(2).

3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 684*). *B.* Durch Einleiten eines mit der berechneten Menge Bromdampf gesättigten Luftstroms in eine wäßr. Lösung von 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 47). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1510. — Bei der Einw. von Chlor in starker Essigsäure erhält man ein Gemisch von 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin und 2.4.6-Tribrom-anilin (S., L.). 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) geht bei der Einw. von Bromwasser, Kaliumhypobromit-Lösung oder angesäuerter Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung in 2.4.6-Tribrom-anilin über (S., L.). Gibt mit 2 Mol Jodmonochlorid in warmer Essigsäure 4.6-Dibrom-2-jod-anilin (S., L.).

SO_3H · NH_2 · Br · Br

4.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 685*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1510.

SO_3H · NH_2 · Br · Br

3-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Jod-2.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Diazotieren mit der berechneten Menge Natriumnitrit in wenig Schwefelsäure und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol (BOYLE, *Soc.* **115**, 1514). — Schwach braune Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* **115**, 1509.

[Formel: SO_3H, NH_2, I]

4-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der aus 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol erhaltenen 4-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinnchlorür bei 100° (BOYLE, *Soc.* **115**, 1513). — 100 g Wasser lösen bei 25° 0,26 g Säure. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* **115**, 1509.

[Formel: SO_3H, NH_2, I]

5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel *(S. 685)*. 100 g Wasser lösen bei 25° 0,51 g Säure (BOYLE, *Soc.* **115**, 1513). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* **115**, 1509.

[Formel: SO_3H, NH_2, I]

4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 685)*. *B.* Aus 3-Nitro-anilin durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure, die auf 1 Mol berechnetes freies Schwefeltrioxyd enthält, auf 120—140° (BAYER & Co., D. R. P. 294547; *C.* **1916** II, 780; *Frdl.* **13**, 242). — Natriumsalz. Goldgelb. Schwer löslich.

[Formel: SO_3H, NH_2, NO_2]

5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 686)*. *B.* Durch Nitrierung des Bariumsalzes der 2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Salpeterschwefelsäure bei 3—7° (BOYLE, *Soc.* **99**, 329). — Liefert bei der Einw. von Jodmonochlorid in stark verdünnter Salzsäure 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) und 2.6-Dijod-4-nitro-anilin (B.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: GEIGY A.-G., D. R. P. 226242; *C.* **1910** II, 1259; *Frdl.* **10**, 836. — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2(?)H_2O$. Orangegelbe Krystalle (B.).

[Formel: SO_3H, NH_2, O_2N]

5-Nitro-2-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_6N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) und Acetanhydrid (CLAASZ, *A.* **380**, 316). — Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz entsteht 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid.

4'-Nitro-4-[4-amino-benzyl]-diphenylamin-sulfonsäure-(2'), 4-Amino-4'-[4-nitro-2-sulfo-anilino]-diphenylmethan $C_{19}H_{17}O_5N_3S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Bei 18-stündigem Kochen von 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylmethan mit 2 Mol des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in Natriumdicarbonat-Lösung (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 737). — Gelbes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 280°. — Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit dem Natriumsalz der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und Natriumdicarbonat-Lösung 4.4'-Bis-[4-nitro-2-sulfo-anilino]-diphenylmethan.

4.4'-Bis-[4-nitro-2-sulfo-anilino]-diphenylmethan $C_{25}H_{20}O_{10}N_4S_2 = CH_2[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H]_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 48-stündigem Kochen von 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylmethan mit 3 Mol Natriumsalz der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in wäßr. Natriumdicarbonat-Lösung (STRAUS, BORMANN, *B.* **43**, 736). Beim Kochen des Natriumsalzes des 4-Amino-4'-[4-nitro-2-sulfo-anilino]-diphenylmethans mit dem Natriumsalz der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in Natriumdicarbonat-Lösung (ST., B., *B.* **43**, 737). — Orangegelbes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 280°. Schwer löslich in heißem Wasser. Löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe. — $K_2C_{25}H_{18}O_{10}N_4S_2$ (bei 150° getrocknet). Gelbe Nadeln.

3-Jod-5-nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) $C_6H_5O_5N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Jodmonochlorid auf 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2) in stark verdünnter Salzsäure, neben 2.6-Dijod-4-nitro-anilin (BOYLE, *Soc.* **99**, 330). — Hellgelbe Nadeln. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. — $KC_6H_4O_5N_2IS$. Hellgelbe Nadeln.

[Formel: SO_3H, NH_2, I, O_2N]

3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

3 - Amino - benzol - sulfonsäure - (1), Anilin - sulfonsäure - (3), Metanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 688). B.* Beim Erhitzen von Benzol in Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure mit Hydroxylaminsulfat und Eisensulfat bezw. Eisen zuerst auf 100°, dann auf 140—150°, schließlich auf 175°, neben 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* 1915 II, 1034; *Frdl.* 12, 120). Als Hauptprodukt bei der Reduktion des Natrium- oder Kaliumsalzes der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumhydrosulfid oder Polysulfiden (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* 71, 478); Geschwindigkeit dieser Reaktion: G., L. Bei der Reduktion des Kaliumsalzes der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumhydrosulfid und Schwefelwasserstoff und folgendem Zusatz von Natronlauge (G., L., *Ph. Ch.* 71, 443); wird die bei der Reduktion des Kaliumsalzes der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Natriumhydrosulfid und Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung mit verd. Schwefelsäure gekocht, so erhält man als Hauptprodukt 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und geringere Mengen 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (G., L., *Ph. Ch.* 71, 440). Aus Anilin-disulfonsäure-(2.5) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem ca. 0,01%igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 217). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1509; zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* 44, 193; zwischen 35° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* 48, 438. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,99 \times 10^{-4}$ (WH., J.), $2,11 \times 10^{-4}$ (B.). — Mercurierung: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 281009; *C.* 1915 I, 73; *Frdl.* 12, 855. — $NH_4C_6H_6O_3NS$. Dunkelrote Platten (MCMASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* 40, 689). Löslich in Alkohol und Wasser. Zersetzt sich in trockner Luft bei 50° langsam, zersetzt sich schnell in feuchter Luft. Die wäßr. Lösung ist beständig.

3 - Amino - benzol - sulfonsäure - (1) - anilid, Anilin - sulfonsäure - (3) - anilid $C_{12}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid (BAYER & Co., D. R. P. 226240; *C.* 1910 II, 1259; *Frdl.* 10, 807). — F: 129° bis 130°. — Die Diazoverbindung reagiert mit Methylketol und dessen Derivaten unter Bildung gelber Wollfarbstoffe.

3-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 690).* Reaktion mit Benzylchlorid und darauffolgende Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 100—110°: BASF, D. R. P. 233328; *C.* 1911 I, 1265; *Frdl.* 10, 138.

3 - [Äthyl - benzyl - amino] - benzol - sulfonsäure - (1), N-Äthyl - N - benzyl - anilin-sulfonsäure-(3) $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 691).* Verwendung zur Darstellung von gelben Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 251843; *C.* 1912 II, 1591; *Frdl.* 11, 379; zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 269214; *C.* 1914 I, 437; *Frdl.* 11, 231.

3 - Acetamino - benzol - sulfonsäure - (1), N - Acetyl - anilin - sulfonsäure - (3) $C_8H_9O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 691). B.* Zur Bildung vgl. ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 777 Anm.

3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3)-chlorid $C_8H_8O_3NClS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1) (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 777). — Nädelchen (aus Benzol + Benzin). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, sehr schwer in Benzin.

3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3)]-amid $C_8H_{10}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf 3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 778; JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2428). — Krystalle (aus Eisessig). F: 216—219° (J., H.), 217° (Z., M.). Löslich in Aceton und heißem Eisessig, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (J., H.).

3-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid, [N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3)]-anilid $C_{14}H_{14}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. F: 179° (ZINCKE, MÜLLER, *B.* 46, 778).

3 - Chloracetamino - benzol - sulfonsäure - (1)-amid, [N-Chloracetyl-anilin-sulfonsäure-(3)]-amid $C_8H_9O_3N_2ClS = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2429). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 153° und 165°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Benzol.

3-p-Toluolsulfamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-p-Toluolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_5NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und p-Toluolsulfochlorid (AGFA, D. R. P. 229247; *C.* 1911 I, 180; *Frdl.* 10, 786). — Liefert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 4′-Nitro-N-p-toluolsulfonyl-diazoamino-benzol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2237). — Mononatriumsalz. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

4-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel (*S. 691*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 217277; *C.* 1910 I, 395; *Frdl.* 9, 417.

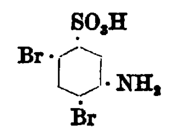
6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NClS$, s. nebenstehende Formel (*S. 691*). Verwendung zur Darstellung von gelben Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 229242, 229641; *C.* 1911 I, 106, 276; *Frdl.* 10, 795, 796.

4.6-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NCl_2S$, Formel I (*vgl. S. 692*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1512.

4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NBrS$, Formel II (*S. 692*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1510.

6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel (*S. 693*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1510.

4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 693*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1512.



4-Jod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) durch Diazotieren, Umsetzen der Diazoverbindung mit Kaliumjodid und darauffolgende Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 115, 1515). — Graues Pulver (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,48 g Säure. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* 115, 1509.

5-Jod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Jod-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) durch Diazotieren, Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol und Reduzieren der entstandenen 5-Jod-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 115, 1515). — Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 25° 1,31 g Säure. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* 115, 1509. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,35\times10^{-3}$.

6-Jod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Jod-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 115, 1514). — Nadeln (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 25° 1,36 g Säure. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* 115, 1509. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $8,08\times10^{-4}$.

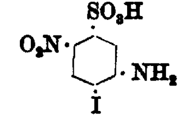
5.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_3NI_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 5.6-Dijod-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Ferrosulfat und Kalilauge oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 99, 331). — Rötlichbraune Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 695*). Liefert bei der Einw. von Jodmonochlorid in stark verd. Salzsäure bei 90—95° 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) (BOYLE, *Soc.* **115**, 1513).

SO_3H / $O_2N \cdot$ [Benzolring] $\cdot NH_2$

6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_8H_8O_6N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ (*S. 695*). Liefert beim Erhitzen mit wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge unter Druck auf 135° 6-Nitro-3-amino-phenol und 6-Nitro-3-amino-anisol (Höchster Farbw., D. R. P. 285638; *C.* **1915** II, 511; *Frdl.* **12**, 164).

4-Jod-6-nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) $C_6H_5O_5N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Jodmonochlorid auf eine Lösung von 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(3) in stark verdünnter Salzsäure bei 90—95° (BOYLE, *Soc.* **115**, 1513). — Dunkelgelb. — Liefert beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol 4-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1), die bei der Reduktion mit Zinnchlorür bei 100° 5-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) gibt.



4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure $C_6H_7O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (*S. 695*). *B.* Beim Erhitzen von Benzol in Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure mit Hydroxylaminsulfat und Eisensulfat bezw. Eisen zuerst auf 100°, dann auf 140—150°, schließlich auf 175°, neben 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (DE TURSKI, D. R. P. 287756; *C.* **1915** II, 1034; *Frdl.* **12**, 120). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Pyroschwefelsäure auf 180° (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 386). Findet sich im Harn von Hunden nach Verfütterung von Orange I (Syst. No. 2152) (SISLEY, PORCHER, *C. r.* **152**, 1063). Sulfanilsäure entsteht aus Orange I, II, III und IV bei der Einw. von Bacillus coli, typhi und Proteus (SISLEY, PORCHER, PANISSET, *C. r.* **152**, 1794). Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) und Tartrazin durch Einw. von Bacillus coli (S., PO., PA.). — Bei der Krystallisation von Sulfanilsäure aus Wasser erhält man zwischen 0° und 21° das Dihydrat, zwischen 21° und 40° das Monohydrat und oberhalb 40° die wasserfreie Säure (PHILIP, *Soc.* **103**, 285). Geschwindigkeit der Entwässerung der beiden Hydrate: PH. Dissoziationsdruck der Hydrate: PH. 100 g gesättigte wäßrige Lösung enthalten bei 0° 0,444 g, bei 25,1° 1,384 g, bei 54,5° 2,85 g wasserfreie Sulfanilsäure (PH.). Ebullioskopisches Verhalten in Schwefeltrioxyd: BECKMANN, *Z. anorg. Ch.* **77**, 98. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1510; zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* **44**, 194; SMITH, JONES, *Am.* **50**, 35; zwischen 25° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* **48**, 438. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,05 \times 10^{-4}$ (SPR., J.), $7,05 \times 10^{-4}$ (B., *Soc.* **115**, 1508). Verhält sich hinsichtlich des Einflusses auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Glucose in alkal. Lösung wie eine einbasische Säure, hinsichtlich des Einflusses auf die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker in saurer Lösung neutral (WATERMAN, *C.* **1918** I, 706). Wärmetönung bei der Neutralisation von Sulfanilsäure mit Natronlauge: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1488; SW., MANOSSON, Ж. **45**, 1768; *C.* **1914** I, 653.

Sulfanilsäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge das Natriumsalz der Azoxybenzol-disulfonsäure-(4.4′) (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 265). Liefert beim Erwärmen mit Jod und Natriumpersulfat in verd. Essigsäure 3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) in geringer Menge (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 274). Wärmetönung der Diazotierung mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung: SWIETOSLAWSKI, *B.* **43**, 1490; SW., MANOSSON, Ж. **45**, 1765. Sulfanilsäure liefert beim Erhitzen mit Schwefel in Gegenwart von Schwefelsäure und Jod einen graublauen Küpenfarbstoff (KNOLL & Co., D. R. P. 242215; *C.* **1912** I, 297; *Frdl.* **10**, 297). Läßt man auf 1 Mol Sulfanilsäure 2 Mol 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) in wäßrig-alkoholischer Lösung einwirken, so erhält man 3.5-Dichlor-2-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4), 2.6-Dichlor-hydrochinon und andere Produkte; bei der Reaktion von Sulfanilsäure mit 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) in Wasser erhält man dagegen 3-Chlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 136, 137). — Verwendung zur Darstellung eines Küpenfarbstoffes: BASF, D. R. P. 269850; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 706. — Bestimmung kleiner Mengen Sulfanilsäure durch Diazotieren und colorimetrische Bestimmung des mit β-Naphthylamin erhaltenen Azofarbstoffs: ISHIZAKA, *Ph. Ch.* **83**, 106.

Kaliumsalz. Adsorption des Kaliumsalzes aus wäßr. Lösung durch Fasertonerde und fällende Wirkung auf Aluminiumhydroxyd-Sol: ISHIZAKA, *Ph. Ch.* **83**, 101, 107. — Kupfersalz. Gelber Niederschlag, wird beim Absaugen olivgrün, nach dem Trocknen bei 100° und folgenden Abkühlen olivbraun (EPHRAIM, *B.* **51**, 658). Schwer löslich. Addiert bei Zimmertemperatur ca. 5 Mol, in Kältemischung 6 Mol Ammoniak; das Hexammin ist blau, das Pentammin schiefergrau. — $UO_2C_6H_7O_3NS + H_2O$. Orangegelbes sandiges Pulver

(MAZZUCCHELLI, D'ALCEO, *R. A. L.* [5] 21 II, 623). — $UO_2(C_6H_6O_3NS)_2$(?). Gelbes Pulver (M., D'A.). — $2C_6H_7O_3NS + 2HCl + SnCl_4$. Mikrokrystallines Pulver (DRUCE, *Chem. N.* 119, 74). Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. —$Ni(C_6H_6O_3NS)_2 + 4H_2O$. Hellblaugrüne Prismen (E.). Wird nach dem Entwässern gelbgrün. Das wasserfreie Salz addiert bei Zimmertemperatur 6 Mol, in Kältemischung 8 Mol Ammoniak unter Bildung hellrötlichvioletter Verbindungen; Dissoziationsdruck des Octammins zwischen —13° und —3°: E. — Verbindung mit 2-Amino-phenol $C_6H_7O_3NS + C_6H_7ON$. Braunrote Prismen. Schmilzt nicht unterhalb 250° (SUIDA, *J. pr.* [2] 83, 238).

Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Sulfanilsäure).

4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, Anilin-sulfonsäure-(4)-amid, Sulfanilsäureamid $C_6H_8O_2N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ *(S. 698)*. Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (FUCHS, *M.* 36, 124).

4-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Methyl-sulfanilsäure $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 699)*. *B.* Aus 6-Methylamino-1-mercapto-benzol-sulfonsäure-(3) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93, 209).

4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4)-chlorid, N.N-Dimethyl-sulfanilsäurechlorid $C_8H_{10}O_2NClS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der 4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3038; vgl. a. LAAR, *J. pr.* [2] 20, 250). — Wurde nicht rein erhalten. — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in Essigester + konz. Schwefelsäure an einer Blei-Kathode unter Kühlung 4-Dimethylamino-thiophenol (F., T.).

4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-anilid, N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4)-anilid, N.N-Dimethyl-sulfanilsäureanilid $C_{14}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid und Anilin (FICHTER, TAMM, *B.* 43, 3037). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Äther.

4-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-sulfanilsäure $C_8H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 699)*. *B.* Durch Erwärmen von Äthylanilin mit rauchender Schwefelsäure auf 150—170° (BAYER & Co., D. R. P. 295104; *C.* 1916 II, 1097; *Frdl.* 13, 568). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. & Co.

4-Diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N.N-Diäthyl-sulfanilsäure $C_{10}H_{15}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(S. 699)*. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium durch Erhitzen mit Äthylbromid in Gegenwart von Magnesiumoxyd auf 80—100° (BAYER & Co., D. R. P. 295104; *C.* 1916 II, 1097; *Frdl.* 13, 568). Beim Erhitzen von 4-Diäthylamino-azobenzol mit $NaHSO_3$ (WOROSHZOW, Ж. 47, 1731; *C.* 1916 II, 261). — Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen (B. & Co.). — Natriumsalz. Blättchen (B. & Co.). Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Anilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-sulfanilsäure, Diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(vgl. S. 699)*. *B.* Durch Einw. von $NaHSO_3$ auf 4'-Nitro-4-anilino-azobenzol in wäßrig-alkoholischer Lösung und Erhitzen des Reaktions-Produktes mit verd. Salzsäure auf 180—200° (WOROSHZOW, Ж. 47, 1733; *C.* 1916 II, 261). — Farblose Krystalle. Löslich in Alkohol und Wasser. Färbt sich am Licht blau.

4(?)-Methylanilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-phenyl-sulfanilsäure(?), N-Methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4?) $C_{13}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ *(vgl. S. 700)*. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Diphenylamin und Dimethylsulfat auf dem Wasserbad (WIELAND, *B.* 52, 890). — Gibt bei der Oxydation mit Natriumdichromat in schwefelsaurer Lösung eine carminrote Lösung, die nach dem Behandeln mit Zinkstaub eine lösliche Sulfonsäure (des N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-benzidins?) und geringe Mengen N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-benzidin liefert. — $NaC_{13}H_{12}O_3NS$. Blätter.

Glutacondialdehyd-bis-[4-sulfo-anil] bezw. 1-[4-Sulfo-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-sulfo-anil] $C_{17}H_{16}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bezw. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ bezw. inneres Salz *(S. 701)*. Braunrote Nadeln (KÖNIG, D. R. P. 155782; *C.* 1904 II, 1557; *Frdl.* 7, 330). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 216991; *C.* 1910 I, 313; *Frdl.* 9, 286. Das Natriumsalz färbt tierische Faser goldgelb (K.).

1-[4-Sulfo-phenyliminomethyl]-cyclohexanon-(2) bezw. **1-[4-Sulfo-anilinomethylen]-cyclohexanon-(2)** $C_{13}H_{15}O_4NS = H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $H_2C{<}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CO}{>}C{:}CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2) mit konz. Schwefelsäure (BORSCHE, *A.* 377, 86). Aus Sulfanilsäure und 1-Oxymethylen-cyclohexanon-(2) in 1n-Kalilauge (B.). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 261—262°. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ammoniumsalz. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle. F: 269—270° (Zers.).

[Anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)]-mono-[4-sulfo-anil], Bindon-mono-[4-sulfo-anil] $C_{24}H_{15}O_5NS = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}C{<}^{C_6H_4}_{CH_2}{>}C{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ oder $C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}C{<}^{C_6H_4}_{CH}{>}C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von Bindon mit Sulfanilsäure und wasserfreiem Natriumacetat in Eisessig (WISLICENUS, SCHNECK, *B.* 50, 194). — $NaC_{24}H_{14}O_5NS$. Blaue, kupferglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit blauer Farbe, schwer löslich oder unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löst sich in Natronlauge mit roter Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen der wäßr. Lösung, schneller beim Erwärmen mit sehr verd. Salzsäure in Bindon und Sulfanilsäure.

3.5-Dichlor-2-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_7O_5NCl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol Sulfanilsäure auf 2 Mol 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4) in wäßrig-alkoholischer Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 137). — Das Bariumsalz gibt mit Sulfanilsäure das saure Bariumsalz des 3-Chlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-benzochinons-(1.4). — $Ba(C_{12}H_6O_5NCl_2S)_2$. Kupferrote Krystallblätter (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen der wäßr. Lösung. Die blaurote wäßrige Lösung wird bei Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser tiefblau. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe, die in Carminrot umschlägt.

[Formel: Benzochinonring mit O (oben), O (unten), $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$, Cl·, ·Cl]

4-Vanillalamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Vanillal-anilin-sulfonsäure-(4), Vanillal-sulfanilsäure $C_{14}H_{13}O_5NS = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Kalium und Vanillin in verd. Alkohol (HÄUSSLER, *Fr.* 53, 693). — Goldgelbe Täfelchen. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löst sich in Alkalien und Ammoniak. — $KC_{14}H_{12}O_5NS + H_2O$. Orangerote Krystalle. Leicht löslich in Wasser; die konzentrierten wäßrigen Lösungen sind schwefelgelb, die verdünnteren farblos. Erzeugt Fällungen mit Wismut- und Bleisalzen und mit Ferrichlorid.

4-Chloracetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Chloracetyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Chloracetyl-sulfanilsäure $C_8H_8O_4NClS = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Chloracetylchlorid auf sulfanilsaures Natrium in Sodalösung bei —2° (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* 41, 470). — $NaC_8H_7O_4NClS$. Nadeln (aus 85%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

4-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(4)-chlorid, N-Acetyl-sulfanilsäurechlorid $C_8H_8O_3NClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$ *(S. 702). Darst.* Zu 290 g Chlorsulfonsäure gibt man bei ca. 15° unter Rühren allmählich 67,5 g Acetanilid, erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang auf 60° und gießt es dann langsam auf Eis (Organic Syntheses Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 8).

4-Chloracetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Chloracetyl-anilin-sulfonsäure-(4)]-amid, [N-Chloracetyl-sulfanilsäure]-amid $C_8H_9O_3N_2ClS = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid und Chloracetylchlorid in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* 39, 2429). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215—217°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Essigester und Aceton, schwer löslich in Benzol und Chloroform. Löst sich in Natronlauge.

2-Methylanilino-5-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{19}H_{16}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Verreiben von 2-Methylanilino-benzochinon-(1.4) mit Sulfanilsäure, Soda und 3%igem Wasserstoffperoxyd (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 148). — $NaC_{19}H_{15}O_5N_2S$.

[Formel: Benzochinonring mit O (oben), O (unten), $\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$, $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$]

N.N'-[3-Chlor-chinonylen-(2.5)]-disulfanilsäure, 3-Chlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{13}O_8N_2ClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusammenreiben von 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4), Sulfanilsäure und Natriumacetat in Gegenwart von wenig Wasser (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* **416**, 137). Das saure Bariumsalz entsteht durch Einw. von Sulfanilsäure auf das Bariumsalz des 3.5-Dichlor-2-[4-sulfo-anilino]-benzochinons-(1.4) in heißer wäßriger Lösung (S., S., *A.* **416**, 140). — Saures Bariumsalz. Braunschwarzes Pulver. — $BaC_{18}H_{11}O_8N_2ClS_2$. Ockergelber, sehr hygroskopischer Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser.

(Formel: $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot$ Chinonring (O, O) $\cdot Cl$, $\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$)

4-p-Toluolsulfamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-p-Toluolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-p-Toluolsulfonyl-sulfanilsäure $C_{13}H_{13}O_5NS_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Sulfanilsäure und p-Toluolsulfonsäurechlorid (AGFA, D. R. P. 229247; *C.* **1911 I**, 180; *Frdl.* **10**, 786). — Das Mononatriumsalz gibt mit Benzoldiazoniumchlorid N-p-Toluolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2237). — Mononatriumsalz. Nädelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

2.5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NCl_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 707)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 222991, 268599; *C.* **1910 II**, 257; **1914 I**, 316; *Frdl.* **10**, 837; **11**, 380; BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914 I**, 1983; *Frdl.* **12**, 348.

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot Cl$, $Cl\cdot$, NH_2)

3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NBr_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 707)*. *B.* Durch Einleiten eines mit Bromdampf gesättigten Luftstroms in eine wäßr. Lösung von Sulfanilsäure (SUDBOROUGH, LAKHUMALANI, *Soc.* **111**, 45). Aus dem Kaliumsalz der Sulfanilsäure durch Einw. von Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung beim Ansäuern (MOIR, *C.* **1913 II**, 1666). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Natronlauge das Natriumsalz der 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azoxybenzol-disulfonsäure-(4.4') (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] **82**, 266). Bei der Einw. von 2 Mol Chlor in Essigsäure entsteht 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin (S., L.), analog entsteht mit Bromwasser oder mit Kaliumhypobromit oder mit einem Gemisch von Kaliumbromid und Kaliumbromat in saurer Lösung 2.4.6-Tribrom-anilin (S., L.), mit Jodmonochlorid in konz. Essigsäure 2.6-Dibrom-4-jod-anilin (S., L.). Ist leicht diazotierbar (BENDA, *B.* **45**, 55). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 237742; *C.* **1911 II**, 1083; *Frdl.* **10**, 901. — $KC_6H_4O_3NBr_2S$. Schwer löslich (M.). Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung.

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $Br\cdot$, $\cdot Br$, NH_2)

3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4)-amid $C_6H_6O_2N_2Br_2S = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Sulfanilsäureamid und Brom in Eisessig (FUCHS, *M.* **36**, 124). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 237°. Löslich in heißem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Löst sich in Laugen und in heißen konzentrierten Säuren. — Liefert beim Kochen mit 75%iger Schwefelsäure 2.6-Dibrom-anilin.

2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel *(S. 708)*. *B.* Durch Reduktion von 2-Jod-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad (BOYLE, *Soc.* **115**, 1516). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). 100 g Wasser lösen bei 25° 0,194 g wasserfreie 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* **115**, 1510. — Gibt mit 1 Mol Jodmonochlorid in verd. Salzsäure 2.5-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4), mit 2 Mol Jodmonochlorid in verd. Salzsäure bei 80—90° 2.3.6-Trijod-anilin-sulfonsäure-(4) und wenig 2.3.4.6-Tetrajod-anilin (B., *Soc.* **99**, 328, 333).

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot I$, NH_2)

3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_3NIS$, s. nebenstehende Formel *(S. 708)*. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von Sulfanilsäure mit Jod und Natriumpersulfat in verd. Essigsäure (ELBS, VOLK, *J. pr.* [2] **99**, 274). — 100 g Wasser lösen bei 25° 2,07 g Säure (BOYLE, *Soc.* **115**, 1516). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: B., *Soc.* **115**, 1510.

(Formel: Benzolring mit SO_3H, $\cdot I$, NH_2)

2.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_3NI_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) und Jodmonochlorid in verd. Salzsäure (BOYLE, *Soc.* 99, 328). — Läßt sich über die Diazoverbindung in 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) überführen.

SO_3H; I; I; NH_2

2.3.5-Trijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.3.6-Trijod-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_3NI_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4) und 2 Mol Jodmonochlorid in stark verdünnter Salzsäure bei 80—90°, neben wenig 2.3.4.6-Tetrajod-anilin (BOYLE, *Soc.* 99, 333). — Graue Nadeln. — Gibt nach dem Diazotieren und Umsetzen mit Kaliumjodid 2.3.4.5-Tetrajod-benzol-sulfonsäure-(1).

SO_3H; I; I; I; NH_2

2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 708*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 286997; *C.* 1915 II, 731; *Frdl.* 12, 344.

SO_3H; NO_2; NH_2

3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 708*). Überführung in 5-Jod-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) s. u. bei dieser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 237742; *C.* 1911 II, 1083; *Frdl.* 10, 901. — $KC_6H_5O_5N_2S + 1,5H_2O$. Orangegelbe Plättchen (BRENANS, *Bl.* [4] 15, 380). — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (BR.).

SO_3H; NO_2; NH_2

3-Nitro-4-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 2'-Nitro-4-methyl-diphenyl-amin-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{12}O_5N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot SO_3H$ (*S. 709*). — $ScOH(C_{13}H_{11}O_5N_2S)_2 + 5H_2O$. Scharlachfarbene Krystalle (aus Wasser) (CROOKES, *C.* 1910 II, 546; *Chem. N.* 102, 100). Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 105° das Krystallwasser; zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur.

5-Jod-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) $C_6H_5O_5N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Behandeln mit Kaliumjodat und Salzsäure und allmählichen Zusatz einer Lösung von Jod in 25%iger Kalilauge bei 80° (KÖRNER, CONTARDI, *R. A. L.* [5] 15 II, 578). — Hellgelbe Nadeln (K., C.). Sehr leicht löslich in Wasser (K., C.). — Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit 78%iger Schwefelsäure auf 120—130° erhält man 4-Jod-2-nitro-anilin und 4.6-Dijod-2-nitro-anilin (K., C.; BRENANS, *C. r.* 158, 718; *Bl.* [4] 15, 381). — $Ba(C_6H_4O_5N_2IS)_2 + 2H_2O$. Orangegelbe Schuppen (B., *Bl.* [4] 15, 381; vgl. a. K., C.).

SO_3H; I; NO_2; NH_2

Diaminoderivate der Benzolsulfonsäure.

2.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 711*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 254277; *C.* 1913 I, 85; *Frdl.* 11, 413.

SO_3H; NH_2; NH_2

2-Amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N[1]-Acetyl-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_8H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1) und Acetanhydrid in schwach alkalischer Lösung bei ca. 50° (BAYER & Co., D. R. P. 298340; *C.* 1917 II, 257; *Frdl.* 13, 488). — Schwer löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co. — Natriumsalz. Spieße.

SO_3H; NH_2; $NH\cdot CO\cdot CH_3$

5-Chlor-2-amino-4-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N[1]-Acetyl-6-chlor-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) $C_8H_9O_4N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 4-Chlor-1.3-diamino-benzol und Acetylieren des Natriumsalzes der erhaltenen Sulfonsäure mit Essigsäureanhydrid bei 70—80° (BAYER & Co., D. R. P. 298340; *C.* 1917 II, 257; *Frdl.* 13, 488). — Nadeln. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co. — Natriumsalz. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

SO_3H; NH_2; Cl; $NH\cdot CO\cdot CH_3$

2.5 - Diamino - benzol - sulfonsäure - (1), Phenylendiamin - (1.4)- sulfonsäure-(2) $C_6H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 713*). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in Kalilauge ein schokoladefarbenes Pulver, das Wolle blaugrün färbt; durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf das ursprüngliche Oxydationsprodukt entsteht ein mehr nach Blau ziehender Farbstoff (REITZENSTEIN, *J. pr.* [2] 82, 264).

SO_3H · NH_2 · H_2N (Formel)

2-Amino-5-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1?), $N^4.N^4$-Dimethyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2 ?) $C_8H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Nitrosodimethylanilin durch Einw. von Na_2SO_3 in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Kochen mit Salzsäure (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 264927; *C.* 1913 II, 1440; *Frdl.* 11, 165). — Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Amino-5-diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1?), $N^4.N^4$-Diäthyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2 ?) $C_{10}H_{16}O_3N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus p-Nitrosodiäthylanilin durch Einw. von Na_2SO_3 in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendes Kochen mit Salzsäure (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 264927; *C.* 1913 II, 1440; *Frdl.* 11, 165). — Krystalle (aus Wasser).

5-[2.4-Dinitro-anilino]-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-[2.4-Dinitro-phenyl]-N^1-p-tolyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{19}H_{16}O_7N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 263655; *C.* 1913 II, 1186; *Frdl.* 11, 366). — Gelber Farbstoff.

SO_3H · $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ · $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH$ (Formel)

5 (oder 2) - Amino - 2 (oder 5) - [äthyl - benzyl - amino] - benzol - sulfonsäure - (1), N^1-Äthyl-N^1-benzyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{15}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Äthyl-N-benzyl-4-nitroso-anilin durch Einw. von Na_2SO_3 in wäßr. Lösung und folgendes Kochen mit Salzsäure (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 264927; *C.* 1913 II, 1440; *Frdl.* 11, 165). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in Wasser.

5-Amino-2-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N^1-β-Naphthyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion des aus β-Naphthylamin und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) erhaltenen Reaktionsproduktes (Höchster Farbw., D. R. P. 268794; *C.* 1914 I, 438; *Frdl.* 11, 368).

2-Amino-5-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-β-Naphthyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus β-Naphthol und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) nach dem Sulfitverfahren (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 541). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

5-[2.4-Dinitro-anilino]-2-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-[2.4-Dinitro-phenyl]-N^1-β-naphthyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{22}H_{16}O_7N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-2-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol in Sodalösung auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 268794; *C.* 1914 I, 438; *Frdl.* 11, 368). — Dunkelbraunes Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser. — Färbt Wolle braun.

2-Amino-5-[6-oxy-naphthyl-(2)-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-[6-Oxy-naphthyl-(2)]-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{14}O_4N_2S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.6-Dioxy-naphthalin und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) nach dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 541). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

5-Amino-2-acetamino-benzol-sulfonsäue-(1), N^1-Acetyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. Verwendung zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243122; *C.* 1912 I, 622; *Frdl.* 10, 892.

2-Amino-5-[3-nitro-benzamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-[3-Nitro-benzoyl]-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_6N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. Verwendung zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273280; *C.* 1914 I, 1719; *Frdl.* 12, 338.

2-Amino-5-[4-nitro-benzamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N^4-[4-Nitro-benzoyl]-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_6N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$. Verwendung zur Darstellung von Entwicklungsfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 217628; *C.* 1910 I, 590; *Frdl.* 10, 913; von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 257689; *C.* 1913 I, 1248; *Frdl.* 11, 415.

N.N'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3') $C_{13}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 716)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 237169; *C.* 1911 II, 406; *Frdl.* 10, 876; BAYER & Co., D. R. P. 238856, 259952; *C.* 1911 II, 1286; 1913 I, 1944; *Frdl.* 10, 882; 11, 414.

$$CO\left[NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2\right]_2$$

4.4'-Bis-[7-oxy-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{32}H_{25}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) und 2 Mol 2.7-Dioxy-naphthalin nach dem Sulfitverfahren (BAYER & Co., D. R. P. 296142; *C.* 1917 I, 458; *Frdl.* 13, 603). — Färbt Baumwolle nach der Oxydation auf der Faser grau.

$$HO\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$$

4.4'-Bis-[2-sulfo-4-amino-anilino]-diphenylmethan $C_{25}H_{24}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Natriumsalzes des 4.4'-Bis-[4-nitro-2-sulfo-anilino]-diphenylmethans mit Zinkstaub in Ammoniumchlorid-Lösung (STRAUS, BORMANN, *B.* 43, 737). — Farblose Flocken. Unlöslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien mit rötlicher, in konz. Salzsäure mit schwach grüner Farbe. — Färbt sich an der Luft blaugrün. Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 100° in 4.4'-Bis-[4-amino-anilino]-diphenylmethan über.

$$CH_2\left[C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2\right]_2$$

4.2'.4'-Triamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{12}H_{14}O_3N_4S = (H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) und 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol durch Kondensation und nachfolgende Reduktion (Höchster Farbw., D. R. P. 294184; *C.* 1916 II, 705; *Frdl.* 13, 592). — Verwendung zum Färben von Pelzwerk: H. F.

3-Chlor-2-[4-sulfo-anilino]-5-[2-sulfo-4-amino-anilino]-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{14}O_8N_2ClS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das saure Bariumsalz entsteht aus dem Bariumsalz des 3.5-Dichlor-2-[4-sulfo-anilino]-benzochinons-(1.4) und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) in heißer wäßriger Lösung (H. SUIDA, W. SUIDA, *A.* 416, 141). — $Ba(C_{18}H_{13}O_8N_2ClS_2)_2$. Ockergelbe Krystalle.

$$(HO_3S)(H_2N)\cdot C_6H_3\cdot NH\cdot C_6HO_2Cl\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$$

2-Amino-5-[4-amino-benzamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N⁴-[4-Amino-benzoyl]-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{13}H_{13}O_4N_3S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Amino-5-[4-nitro-benzamino]-benzol-sulfonsäure-(1) (Höchster Farbw., D. R. P. 289290; *C.* 1916 I, 196; *Frdl.* 12, 688). — Graues Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Bildet leicht lösliche Alkalisalze. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 261650, 289290; *C.* 1913 II, 326; 1916 I, 196; *Frdl.* 11, 416; 12, 688.

N.N'-Bis-[3-sulfo-4-(4-amino-benzamino)-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Bis-[4-amino-benzamino]-carbanilid-disulfonsäure-(3.3') $C_{27}H_{24}O_9N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus N.N'-Bis-[3-sulfo-4-amino-phenyl]-harnstoff und 4-Nitrobenzoylchlorid mit Eisen und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 250342; *C.* 1912 II, 1168; *Frdl.* 10, 1329). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. & Co., D. R. P. 250342, 289350; *C.* 1912 II, 1168; 1916 I, 197; *Frdl.* 10, 1329; 12, 339.

$$CO\left[NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2\right]_2$$

3-Jod-2.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Jod-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_6H_7O_3N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Jod-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 100° (BOYLE, *Soc.* 115, 1514). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Diazotieren mit 1 Mol $NaNO_2$ in wenig Schwefelsäure und Kochen der Diazoniumverbindung mit Alkohol 6-Jod-anilin-sulfonsäure-(2).

$$H_2N\cdot C_6H_2(SO_3H)(NH_2)\cdot I$$

3-Amino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 717)*. Blaßviolette Nadeln (SCHWALBE, WOLFF, *B.* 44, 237). — Liefert beim Diazotieren 1-Phenylbenztriazol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3947).

$$C_6H_3(SO_3H)(NH_2)(NH\cdot C_6H_5)$$

4-Anilino-3-[2.4-diamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 2'.4'-Diamino-6-anilino-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 265197; *C.* 1913 II, 1532; *Frdl.* 11, 366). — Gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol einen olivbraunen Wollfarbstoff.

SO_3H; $\cdot NH\cdot$; $\cdot NH_2$; $C_6H_5\cdot NH$; NH_2

3-[2.4-Diamino-anilino]-4-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2'.4'-Diamino-6-β-naphthylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3) $C_{22}H_{20}O_3N_4S = (H_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(NH\cdot C_{10}H_7)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus (nicht näher beschriebener) 3-Amino-4-β-naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Höchster Farbw., D. R. P. 269438; *C.* 1914 I, 593; *Frdl.* 11, 369). — Gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol einen olivbraunen Wollfarbstoff.

4-Chlor-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5) $C_6H_7O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel (*S. 718*). Liefert bei der Reaktion mit 5-Nitro-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) einen Wollfarbstoff (AGFA, D. R. P. 241677; *C.* 1912 I, 179; *Frdl.* 10, 821).

SO_3H; $H_2N\cdot$; $\cdot NH_2$; Cl

4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$. *B.* Beim Eintragen von 4-Amino-diphenylamin in konz. Schwefelsäure (COBENZL, *Ch. Z.* 39, 859). Beim Kochen von diazotiertem 4-Amino-diphenylamin mit Na_2SO_3 in alkal. Lösung (C.). — Hellgraues Pulver. Färbt sich an der Luft und am Licht graugrünlich. Die Lösung in Ammoniak wird am Licht und an der Luft trüb violett. — Gibt mit Oxalsäure bei 160—170° eine blaue Schmelze.

Eine andere 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) entsteht durch Reduktion des Kupplungsproduktes aus diazotierter Sulfanilsäure und Diphenylamin-sulfonsäure-(x) mit Alkalipolysulfid-Lösung (C.). — Silberglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. Färbt sich nicht an der Luft oder im Licht. Die Lösung in Ammoniak bleibt farblos.

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{21}O_3N_3S$. *B.* Durch gemeinsame Oxydation von 4-Amino-dimethylanilin und Dimethylanilin mit Natriumdichromat in Salzsäure, Abscheidung des Oxydationsproduktes als Zinkchlorid-Doppelsalz und Behandeln desselben mit $NaHSO_3$ und schwefliger Säure (WEIL, DÜRRSCHNABEL, LANDAUER, *B.* 44, 3177). — Krystalle. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2)* $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4.SO_3H$.

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 720*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1511.

CH_3; $\cdot SO_3H$; NH_2

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{13}H_{14}O_2N_2S = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. F: 146—147° (BAYER & Co., D. R. P. 230594; *C.* 1911 I, 523; *Frdl.* 10, 807). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kupplung der Diazoverbindung mit Naphtholsulfonsäuren: B. & Co.

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-[4-oxy-3-carboxy-anilid], 5-[5-Amino-2-methylbenzolsulfamino]-salicylsäure $C_{14}H_{14}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus 5-Amino-salicylsäure und 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 268791; *C.* 1914 I, 436; *Frdl.* 11, 396). — Fast farbloses Pulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — Gibt ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

4-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Methylformylamino-toluol-disulfonsäure-(2.3) (S. 738) durch Destillation der wäßr. Lösung mit Wasserdampf (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] 93, 248). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. — Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung. — $NaC_8H_{10}O_3NS + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_{21}H_{14}O_4NClS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebener) 4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 263340; *C.* 1913 II, 829; *Frdl.* 11, 543). — Braunes

Pulver. Löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in verd. Alkalien. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid-Lösung auf 100° 4-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfinsäure-(2).

4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{11}O_4NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Acet-p-toluidid bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) unterhalb 40° (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* **45**, 1498). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig. — Spaltet beim Kochen mit Wasser die Acetylgruppe ab. — $KC_9H_{10}O_4NS+2H_2O$. Blättchen (aus Wasser).

4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid $C_9H_{10}O_3NClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Verreiben von Phosphorpentachlorid mit dem Kaliumsalz der 4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2) (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* **45**, 1499). — Prismen (aus Benzol). F: 124°. — Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Benzin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, konz. Salzsäure und Alkohol 5-Acetamino-2-methyl-phenylmercaptan (S. 215).

4-Acetamino-toluol-sulfonsäure-(2)-anilid $C_{15}H_{16}O_3N_2S = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 220—221° (ZINCKE, ROLLHÄUSER, *B.* **45**, 1500).

N-[3-Sulfo-4-methyl-phenyl]-N'-anthrachinonyl-(2)-harnstoff $C_{22}H_{16}O_6N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Anthrachinonyl-(2)-carbamidsäurechlorid (S. 452) und dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in siedendem Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 236984; *C.* **1911** II, 408; *Frdl.* **10**, 674). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos. Löslich in heißen konzentrierten Alkalien mit bordeauxroter Farbe, die auf Zusatz von Säure nach Gelb umschlägt. — Färbt Wolle in saurem Bade gelb.

2. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)* $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 723*). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1511.

[Formel: CH_3, NH_2, SO_3H am Benzolring]

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 723*). *B.* Beim Erwärmen von p-Toluolsulfonsäure-p-toluidid (Ergw. Bd. XI/XII, S. 433) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WITT, UERMÉNYI, *B.* **46**, 301). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc* **115**, 1511.

[Formel: CH_3, SO_3H, NH_2 am Benzolring]

4-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_3NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Methylformylamino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 243). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. 100 g Wasser lösen bei 0° 0,666 g, bei 18° 1,16 g. — Die Salze sind leicht löslich in Wasser.

4-Methylformylamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{11}O_4NS = OHC\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht durch Oxydation der Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4628) mit alkal. Bariumpermanganat-Lösung (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 242). — $Ba(C_9H_{10}O_4NS)_2$. Zersetzt sich oberhalb 180°. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(3).

[Formel: CH_3, S, S, C, N, N, CH_3, CH_3, CH_3[1]]

N.N'-[Anthrachinonylen-(1.4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 1.4-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon, Alizarincyaningrün G extra $C_{28}H_{22}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2[NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H]_2$ (*S. 725*). Adsorption an Baumwolle, Kohle und Eisenhydroxyd-Gel: BILTZ, STEINER, *C.* **1910** II, 1268.

5-Chlor-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine 6-Acylamino-toluol-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung und nachfolgende Abspaltung der Acylgruppe (BASF, D. R. P. 218370, 229525; *C.* **1910** I, 704; **1911** I, 276; *Frdl.* **10**, 797, 932). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit ca. 75%iger Schwefelsäure auf 150—160° 3-Chlor-2-amino-toluol (BASF, D. R. P. 218370). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 218370, 229525.

[Formel: CH_3, H_2N, Cl, SO_3H am Benzolring]

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2365.

5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3NBrS$, s. nebenstehende Formel *(S. 727)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 232651; *C.* 1911 I, 1092; *Frdl.* 10, 798.

CH_3; $H_2N\cdot$; $Br\cdot$; $\cdot SO_3H$

4-Amino-6-acetamino-toluol-sulfonsäure-(3) $C_9H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Acetanhydrid in schwach alkalischer Lösung auf ca. 50° (BAYER & Co., D. R. P. 298340; *C.* 1917 II, 257; *Frdl.* 13, 488). — Sehr schwer löslich in Wasser. — Überführung in einen Azofarbstoff: B. & Co.

CH_3; $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot$; $\cdot SO_3H$; NH_2

3. ***Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4)*** $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 728)*. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: BOYLE, *Soc.* 115, 1511.

CH_3; $\cdot NH_2$; SO_3H

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-[2-methoxy-anilid] $C_{14}H_{16}O_3N_2S = H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$[1]. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 235775; *C.* 1911 II, 243; *Frdl.* 10, 808.

6-Chlor-3-amino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_8O_3NClS$, s. nebenstehende Formel *(S. 730)*. Gibt beim Erhitzen mit 75%iger Schwefelsäure 6-Chlor-3-amino-toluol (BASF, D. R. P. 226772; *C.* 1910 II, 1259; *Frdl.* 10, 931).

CH_3; $Cl\cdot$; $\cdot NH_2$; SO_3H

Anhydroverbindung aus Dimethyl-phenyl-[4-sulfo-benzyl]-ammonium-hydroxyd $C_{15}H_{17}O_3NS = O\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2\cdot C_6H_5$ bezw. $^-O\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot \overset{+}{N}(CH_3)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1^1-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) und Dimethylanilin bei 70—80° (BASF, D. R. P. 239763; *C.* 1911 II, 1499; *Frdl.* 10, 139). Beim Erhitzen von Methyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin *(Hptw., S. 730)* mit Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäuremethylester auf 60° in Gegenwart von Calciumcarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 245535; *C.* 1912 I, 1521; *Frdl.* 10, 143). — Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (H. F.; BASF). — Beim Erwärmen mit Äthylanilin in Wasser entstehen Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin und Dimethylanilin (H. F.).

1^1-Äthylanilino-toluol-sulfonsäure-(4), Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 731)*. *B.* Beim Erwärmen der Anhydroverbindungen des Dimethyl-phenyl-[4-sulfo-benzyl]-ammoniumhydroxyds oder des Dimethyl-[3-sulfo-phenyl]-[4-sulfo-benzyl]-ammoniumhydroxyds mit Äthylanilin in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 234915, 245535; *C.* 1911 II, 114; 1912 I, 1521; *Frdl.* 10, 142, 143). — Liefert beim Nitrosieren und Behandeln der entstandenen Nitrosoverbindung mit 2.4-Diamino-toluol in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Essigsäure bei 60° die Verbindung $C_{22}H_{24}O_3N_4S$ (s. u.) (KEHRMANN, *B.* 50, 561).

Verbindung $C_{22}H_{24}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Grüne Krystalle (KEHRMANN, *B.* 50, 561). Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. — Löslich in Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. — Färbt Wolle und tannierte Baumwolle blau.

$O\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5):C_6H_4:N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot NH_2$

1^1-[Äthyl-m-toluidino]-toluol-sulfonsäure-(4?), Äthyl-[4(?)-sulfo-benzyl]-m-toluidin $C_{16}H_{19}O_3NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Durch Sulfurieren von Äthyl-benzyl-m-toluidin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3-Gehalt) (I. G. Farbenind., Priv.-Mitt.). — Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (I. G. Farbenind.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 253933; *C.* 1913 I, 85; *Frdl.* 11, 382; von Triphenylmethanfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 269214; *C.* 1914 I, 437; *Frdl.* 11, 231; Höchster Farbw., D. R. P. 293322; *C.* 1916 II, 360; *Frdl.* 13, 338.

---

[1]) Die Bildung dieser Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von HELLER (*J. pr.* [2] 121, 196) beschrieben.

Anhydroverbindung aus Dimethyl-[3-sulfo-phenyl]-[4-sulfo-benzyl]-ammonium-hydroxyd $C_{15}H_{17}O_6NS_2$ = $C_6H_4(SO_2\cdot O-)$—$N(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ oder $C_6H_4(SO_3H)\cdot N(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot O$ bezw. entsprechende Zwitterion-Formeln. *B.* Aus der Lösung des neutralen Natriumsalzes der N-Methyl-N-[3-sulfo-phenyl]-benzylamin-sulfonsäure-(4) *(Hptw., S. 731)* und Dimethylsulfat bei ca. 50° oder aus der Lösung des Calciumsalzes und p-Toluolsulfonsäuremethylester in Gegenwart von Calciumcarbonat bei 60° (Höchster Farbw., D. R. P. 234915, 234916; *C.* 1911 II, 114; *Frdl.* 10, 141, 142). — Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Äthylanilin entstehen Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin und 3-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1). — Natriumsalz. Gelblich. Sehr leicht löslich in Wasser. — Calciumsalz. Gelblich. Sehr leicht löslich in Wasser.

5-Amino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-[4-{N-äthyl-N-(4-sulfo-benzyl)-amino}-anil]-(4) $C_{22}H_{24}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. die Verbindung $C_{22}H_{24}O_3N_4S$, S. 729.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot N:C_6H_2(CH_3)(NH_2):NH$

4.4'-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol $C_{37}H_{38}O_7N_2S_2$ = $C_6H_5\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$ *(S. 732)*. — Guineagrün B. Lichtabsorption der wäßr. Lösungen: PLOTNIKOW, *Ph. Ch.* 79, 365. Diffusion in Wasser und in Gelatine: HERZOG, POLOTZKY, *Ph. Ch.* 87, 461, 480.

4-Dimethylamino-4'.4''-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol $C_{39}H_{43}O_7N_3S_2$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$. — Säureviolett 6 B (vgl. *Schultz, Tab.*, 7. Aufl. No. 805). Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] 13, 517.

Äthylester des Dimethyl-phenyl-[2-chlor-4-sulfo-benzyl]-ammoniumhydroxyds $C_{17}H_{22}O_4NCl$ = $(CH_3)_2N(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3Cl\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. — Chlorid $C_{17}H_{21}O_3NCl_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2.1[1]-Dichlor-toluol-sulfonsäure-(4)-äthylester mit Dimethylanilin auf 70—80° (BASF, D. R. P. 239763; *C.* 1911 II, 1499; *Frdl.* 10, 139). — Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 732)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 228259, 228797; *C.* 1910 II, 1640; 1911 I, 51; *Frdl.* 10, 870, 903; AGFA, D. R. P. 241677; *C.* 1912 I, 179; *Frdl.* 10, 821.

$CH_3\cdot C_6H_2(NH_2)_2\cdot SO_3H$ (2.6-Diamino, 4-SO_3H)

2-Amino-6-[3-nitro-benzamino]-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{13}O_6N_3S$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3)\cdot SO_3H$. Verwendung zur Darstellung von Baumwollfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 246668; *C.* 1912 I, 1936; *Frdl.* 10, 864.

2.6-Bis-[3-oxy-naphthoyl-(2)-amino]-toluol-sulfonsäure-(4) $C_{29}H_{22}O_7N_2S$ = $[C_{10}H_6(OH)\cdot CO\cdot NH]_2C_6H_2(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen des Kondensationsprodukts aus 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) und 3-[Carbomethoxy-oxy]-naphthoesäure-(2)-chlorid mit Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 287752; *C.* 1915 II, 860; *Frdl.* 12, 371). — Gibt ein in heißem Wasser leicht lösliches Natriumsalz. — Verwendung zur Herstellung von Eisfarben: B. & Co.

2.3.6-Triamino-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_{11}O_3N_3S$, Formel I. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-2.4-diamino-3-methyl-azobenzol-disulfonsäure-(6.2') (Syst. No. 2187) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* 1913 II, 192; *Frdl.* 11, 1126). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Das Hydrochlorid ist löslich in Wasser. — Gibt mit seleniger Säure die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4612).

I. $CH_3\cdot C_6H(NH_2)_3\cdot SO_3H$ (mit H_2N, NH_2, NH_2, SO_3H)   II. CH_3, H_2N, SO_3H-substituiertes Benzo-Ring mit N—Se—N

4. *Aminoderivate der Toluol-eso-sulfonsäuren mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.*

2 - Benzylamino - toluol - sulfonsäure - (x) $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzyl-o-toluidin und Schwefelsäuremonohydrat bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 270942; *C.* 1914 I, 1131; *Frdl.* 11, 381). — Leicht löslich in Wasser. — Gibt ein Nitrosamin und ein krystallisiertes Natriumsalz. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: H. F.

5 - Amino - 2 - äthylamino - toluol - sulfonsäure - (x) $C_9H_{14}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NH_2)(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 5-Nitroso-2-äthylamino-toluol (Ergw. Bd. VII/VIII, S. 352) mit Na_2SO_3-Lösung und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure; wird über die 2-Oxy-benzalverbindung isoliert (Weiler-ter Meer, D. R. P. 264927; *C.* 1913 II, 1440; *Frdl.* 11, 165). — Sehr leicht löslich in Wasser.

5. ***Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(1¹)*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

5 - Nitro - 2 - amino - toluol - sulfonsäure - (1¹), „5-Nitro-2-amino-benzylsulfonsäure" $C_7H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 733)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 235154; *C.* 1911 II, 115; *Frdl.* 10, 942.

$CH_2 \cdot SO_3H$, $\cdot NH_2$, $O_2N \cdot$

4 - Amino - toluol - sulfonsäure - (1¹), „4 - Amino - benzylsulfonsäure" $C_7H_9O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ *(S. 733)*. Verwendung zur Darstellung eines substantiven Baumwollfarbstoffs: Höchster Farbw., D. R. P. 260661; *C.* 1913 II, 107; *Frdl.* 11, 432.

3. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***Aminoderivate der o-Xylol-sulfonsäure-(3)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$.

5 - Amino - o - xylol - sulfonsäure - (3?) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 734)*. *B.* Beim Erhitzen von asymm. o-Xylidin mit konz. Schwefelsäure auf 160—180°, neben 5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4) (SIMONSEN, *Soc.* 103, 1151). — Platten mit $2H_2O$ (aus Wasser). Färbt sich bei 283° dunkel und schmilzt bei 294° unter Zersetzung. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 1^1/_2H_2O$. Platten. Wird an der Luft langsam rosa.

CH_3, $\cdot CH_3$, $H_2N \cdot$, $\cdot SO_3H$ (?)

6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von vic. o-Xylidin mit konz. Schwefelsäure auf 160—180°, neben 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4) (SIMONSEN, *Soc.* 103, 1150). — Nadeln. Zersetzt sich nicht bis 305°. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 +$ aq. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

CH_3, $H_2N \cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot SO_3H$

2. ***Aminoderivate der o-Xylol-sulfonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$.

3-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) mit Ferrosulfat in alkal. Lösung (SIMONSEN, *Soc.* 103, 1149). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schwärzt sich beim Erhitzen, schmilzt nicht bis 300°. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 +$ aq. Prismen (aus Wasser). Färbt sich an der Luft sehr langsam rosa.

CH_3, $\cdot CH_3$, $\cdot NH_2$, SO_3H

5 - Amino - o - xylol - sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) mit Ferrosulfat in alkal. Lösung (SIMONSEN, *Soc.* 103, 1149). Beim Erhitzen von asymm. o-Xylidin oder von N.N'-Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-harnstoff *(Hptw. Bd. XII, S. 1104)* mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° (S., *Soc.* 103, 1150). — Täfelchen. Schwärzt sich von 280° an, zersetzt sich nicht bis 300°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 8H_2O$. Platten (aus Wasser).

CH_3, $\cdot CH_3$, $H_2N \cdot$, SO_3H

6 - Amino - o - xylol - sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-o-xylol-sulfonsäure-(4) mit Ferrosulfat in alkal. Lösung (SIMONSEN, *Soc.* 103, 1147). Beim Erhitzen von vic. o-Xylidin mit konz. Schwefelsäure auf 160—180°, neben 6-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3) (S., *Soc.* 103, 1147, 1152). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 315°. Färbt sich an der Luft sehr rasch rot. — $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 +$ aq. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

CH_3, $H_2N \cdot$, $\cdot CH_3$, SO_3H

3. *Aminoderivate der p-Xylol-sulfonsäure-(2)* $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$.

3-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS$. s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-p-xylol mit alkoh. Ammoniumsulfidlösung (BLANKSMA, *C.* 1910 II, 1459; 1913 I, 1108). — Amorphes Pulver. Schmilzt nicht bis 260°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° p-Xylidin und Schwefelsäure.

5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 736*). *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-p-xylol-sulfonsäure-(2) mit Ammoniumsulfid oder Zinnchlorür und Salzsäure (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* 36, 1249, 1257). — Tafeln oder Nadeln. Beginnt oberhalb 230° zu verkohlen, schmilzt nicht bis 300°. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure.

6-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 737*). $Ba(C_8H_{10}O_3NS)_2 + 7H_2O$. Tafeln (KARSLAKE, HUSTON, *Am. Soc.* 36, 1257).

b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. *Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$.

Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).

2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1), Tobiassche Säure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 738*). Lagert sich beim Erwärmen mit 96%iger Schwefelsäure auf 80° in ein Gemisch von Isomeren um, das größere Mengen Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) sowie geringe Mengen Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und -(7) enthält (GREEN, VAKIL, *Soc.* 113, 40). Liefert bei der Einw. von Bromwasser in der Kälte 1-Brom-naphthylamin-(2) unter Abspaltung von Schwefelsäure (Unterschied gegenüber allen anderen Naphthylamin-(2)-sulfonsäuren).

3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 739*). *B.* Beim Kochen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* 1911 I, 1468; *Frdl.* 10, 184).

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), Naphthionsäure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 739*). *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem ca. 0,01%-igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 217). — Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen zwischen 0° und 65°: SPRINGER, JONES, *Am.* 48, 443. Elektrolytische Dissoziationskonstante k zwischen 0° ($1,2 \times 10^{-3}$) und 65° ($4,8 \times 10^{-3}$): SP., J. — Geschwindigkeit der Diazotierung mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung: TASSILLY, *C. r.* 158, 338; *Bl.* [4] 27, 25. Das Natriumsalz liefert mit Quecksilberacetat in siedendem Wasser das Acetat der 3-Hydroxymercuri-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2355) (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] 89, 151). Geschwindigkeit der Umwandlung in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit verdünnten (meist 20%igen) Mineralsäuren: FRANZEN, KEMPF, *B.* 50, 101; am raschesten wirken unterphosphorige und schweflige Säure (F., K.). Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041; *C.* 1916 II, 289; *Frdl.* 12, 593. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelsäure einen Küpenfarbstoff, der Baumwolle braun bis schwarz färbt (KNOLL & Co., D. R. P. 242215; *C.* 1912 I, 297; *Frdl.* 10, 297). — $NH_4C_{10}H_8O_3NS$. Rötlichbraune Krystalle (MC MASTER, WRIGHT, *Am. Soc.* 40, 690). Löslich in Methanol, Alkohol und warmem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Spaltet an feuchter Luft Ammoniak ab.

4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid, N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)-chlorid, N-Acetyl-naphthionsäurechlorid $C_{12}H_{10}O_3NClS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2Cl$ *(S. 743)*. *B.* Zur Bildung aus N-acetyl-naphthionsaurem Natrium nach SCHROETER (*B.* **39**, 1564) vgl. ZINCKE, SCHÜTZ, *B.* **45**, 473 Anm. 4. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei ca. 35° 4-Acetamino-1-mercapto-naphthalin und Bis-[4-acetamino-naphthyl-(1)]-disulfid (Z., SCH., *B.* **45**, 474).

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5), Laurentsche Säure $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 744)*. Überführung in eine Nitrodiazoverbindung: Höchster Farbw., D. R. P. 224387; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 787. Die bei Einw. von Diazoverbindungen aus 4-Chloranilin oder Sulfanilsäure entstehenden Azofarbstoffe geben bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), die bei Einw. von Diazoverbindungen aus 2.4-Dinitro-anilin oder 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) entstehenden Azofarbstoffe geben 5.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), während die Kupplungsprodukte mit den Diazoverbindungen aus 2.5-Dichlor-anilin, 2.4.5-Trichlor-anilin, den drei Nitroanilinen und 4-Chlor-3-nitro-anilin Gemische beider Säuren liefern (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 198). Liefert mit Quecksilberacetat in verd. Essigsäure 6.8-Bis-acetoxymercuri-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2355) (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 153). — Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Behandeln mit Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293640; *C.* **116** II, 532; *Frdl.* **12**, 595.

SO_3H / H_2N

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 748)*. *B.* Bei der Reduktion von 6-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Zinn (KAPPELER, *B.* **45**, 635). Entsteht aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) oder (neben anderen Isomeren) aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure auf 80—120° (GREEN, VAKIL, *Soc.* **113**, 41). — Nadeln (aus Wasser). — Lagert sich beim Erwärmen mit 96%iger Schwefelsäure auf 80° zum geringen Teil in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) um (G., V., *Soc.* **113**, 42). Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* **1916** II, 289, 532, 1096; *Frdl.* **12**, 593, 595, 926. Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: BASF, D. R. P. 269850; *C.* **1914** I, 721; *Frdl.* **11**, 706; BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 348. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Kupfersulfat eine tiefrote Färbung (G., V.). — Trennung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Silbersalze: G., V. — $AgC_{10}H_8O_3NS$. Fast farbloses Krystallpulver. 1 Tl. löst sich in 70 Tln. Wasser von 15° (G., V.).

SO_3H / H_2N

3.6-Dichlor-2.5-bis-[5-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{16}O_8N_2Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Chloranil in Gegenwart von Natriumacetat und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 257834; *C.* **1913** I, 1315; *Frdl.* **11**, 256). — Braunes Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure einen Farbstoff, der Wolle und Seide rotviolett färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

O / $Cl \cdot \ \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ / $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot \ \cdot Cl$ / O

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 750)*. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(8) mit Zinnchlorür und Salzsäure bei Gegenwart von Zinn (KAPPELER, *B.* **45**, 635). Beim Erwärmen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) mit 96%iger Schwefelsäure auf 80° (GREEN, VAKIL, *Soc.* **113**, 41). Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem ca. 0,01%igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217) oder durch Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge, neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184). — Grauviolette Nadeln (aus Wasser). — Gibt mit Kupfersulfat einen orangeroten Niederschlag (G., V., *Soc.* **113**, 44). Lagert sich beim Erwärmen mit 80—96%iger Schwefelsäure

SO_3H / H_2N

auf 80—120° zum Teil in Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) um (G., V., *Soc.* **113**, 41). Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* **1916** II, 289, 532, 1096; *Frdl.* **12**, 593, 595, 926. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 349; AGFA, D. R. P. 293358; *C.* **1916** II, 437; *Frdl.* **13**, 520. — $NaC_{10}H_8O_3NS$. Rosa Krystalle (aus Wasser) (KAPP.). — $AgC_{10}H_8O_3NS$. Fast farbloses Krystallpulver (G., V.). 1 Tl. löst sich in 300 Tln. Wasser von 15°.

3.6-Dichlor-2.5-bis-[8-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-benzochinon-(1.4) $C_{26}H_{16}O_8N_2Cl_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit Chloranil in Gegenwart von Natriumacetat und Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 257834; *C.* **1913** I, 1315; *Frdl.* **11**, 256). — Gelbbraunes Pulver. Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Wasser mit gelbbrauner Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid und Wasser auf 230° einen Farbstoff, der Wolle und Seide blauviolett färbt. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

O; Cl·, ·NH·$C_{10}H_6$·SO_3H; HO_3S·$C_{10}H_6$·NH·, ·Cl; O

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), **Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 752)*. Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges. D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* **1916** II, 289, 532, 1096; *Frdl.* **12**, 593, 595, 926. Beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin, Benzidin, 4.4'-Diamino-diphenylamin und ähnlichen Diaminen entstehen Kondensationsprodukte, die zur Darstellung von Farbstoffen verwendet werden (Höchster Farbw., D. R. P. 271821, 272843; *C.* **1914** I, 1318, 1617; *Frdl.* **11**, 219, 488).

H_2N SO_3H

Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).

5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), **Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 755)*. *B.* Durch Reduktion der bei der Einw. von Diazoverbindungen aus 4-Chlor-anilin oder Sulfanilsäure auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 205). — Hellbraune Blättchen. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und schwefliger Säure Naphthylendiamin-(1.2) (G., L.). — Trennung von Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(5) auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Natriumsulfit-Lösung: G., L. — Gibt mit Ferrichlorid einen grünen Farbstoff, der sich in einen Farblack überführen läßt (Höchster Farbw., D. R. P. 224442; *C.* **1910** II, 612; *Frdl.* **10**, 279).

SO_3H; H_2N·; H_2N

5.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), **Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der bei der Einw. von Diazoverbindungen aus 2.4-Dinitro-anilin oder 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 205). — Stahlblaue Blättchen. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und schwefliger Säure Naphthylendiamin-(1.4). Über Trennung von Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5) s. bei der vorhergehenden Verbindung.

H_2N SO_3H; H_2N

6.8-Dianilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), **N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8)** $C_{22}H_{18}O_3N_2S = (C_6H_5\cdot NH)_2C_{10}H_5\cdot SO_3H$ *(S. 756)*. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 230456; *C.* **1911** I, 441; *Frdl.* **10**, 278.

2. *Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7\cdot SO_3H$.

Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), **Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)** $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 757)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 256899; *C.* **1913** I, 975; *Frdl.* **11**, 459; BAYER & Co., D. R. P. 293184; *C.* **1916** II,

NH_2; ·SO_3H

291; *Frdl.* 13, 515. Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041; *C.* 1916 II, 289; *Frdl.* 12, 593.

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 757*). *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) beim Kochen mit Zinkstaub in verd. Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* 1911 I, 1468; *Frdl.* 10, 184), durch Elektrolyse der alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 248527, 251099; *C.* 1912 II, 298, 1243; *Frdl.* 10, 186; 11, 216) oder durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (B. & Co., D. R. P. 255724; *C.* 1913 I, 478; *Frdl.* 11, 217). Die bei der Einw. von Diazoverbindungen aus 2.4-Dinitro-anilin und 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) entstehenden Azofarbstoffe geben bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1.4-Diamino- und 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2); bei der Kupplung mit anderen Diazoverbindungen und nachfolgenden Reduktion entsteht nur 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* 393, 198).

$\cdot SO_3H$ / NH_2

5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_3NS$, Formel I (*S. 758*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 293184; *C.* 1916 II, 291; *Frdl.* 13, 515. Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* 1916 II, 289, 532, 1096; *Frdl.* 12, 593, 595, 926.

I. $\cdot SO_3H$ / NH_2 II. NO_2 / $\cdot SO_3H$ / NH_2

8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_8O_5N_2S$, Formel II (*S. 760*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 222890, 222931; *C.* 1910 II, 256, 257; *Frdl.* 10, 885, 886; BAYER & Co., D. R. P. 228764; *C.* 1911 I, 105; *Frdl.* 10, 827.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{10}H_9O_3NS$, Formel III (*S. 760*). Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung erhält man die Dinaphthazin-disulfonsäure der Formel IV (Syst. No. 3707) (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] 89, 288). Das Natriumsalz liefert beim Kochen mit Quecksilberacetat in Wasser und Versetzen des heißen Reaktionsgemisches mit Natronlauge das Natriumsalz der 5-Hydroxymercuri-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und dessen

III. $H_2N\cdot$ $\cdot SO_3H$ IV. $HO_3S\cdot$ N N $\cdot SO_3H$

Anhydro-Verbindung (Syst. No. 2355) (BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] 89, 142; GADAMER, *Z. ang. Ch.* 26, 629). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen für Farblacke: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 217277; *C.* 1910 I, 395; *Frdl.* 9, 417. Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293640, 294825; *C.* 1916 II, 532, 1096; *Frdl.* 12, 595, 926. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Kupfersulfat einen gelben Niederschlag (GREEN, VAKIL, *Soc.* 113, 44). — $AgC_{10}H_8O_3NS$. 1 Tl. löst sich in 4900 Tln. Wasser von 15° (G., V.).

6-[4-Amino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{14}O_3N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (*S. 763*). Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 541.

4.4'-Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin $C_{32}H_{25}O_6N_3S_2 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2 Mol Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylamin nach dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 294931; *C.* 1916 II, 1203; *Frdl.* 13, 601). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

6-[3-Sulfo-4-amino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[3-Sulfo-4-amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) nach

dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 541). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

4-[6-Sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{22}H_{18}O_6N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(NH\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) nach dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 541). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

4.4′-Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{32}H_{25}O_9N_3S_3 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 1 Mol 4.4′-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) und 2 Mol Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) nach dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 294931; *C.* **1916** II, 1203; *Frdl.* **13**, 601). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 763)*. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) durch Einw. von ca. 0,01%igem, elektrolytisch erzeugtem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* **1916** II, 289, 532, 1096; *Frdl.* **12**, 593, 595, 926. — Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit Kupfersulfat einen orangegelben Niederschlag (GREEN, VAKIL, *Soc.* **113**, 44). — $AgC_{10}H_8O_3NS$. Gelbliches Krystallpulver. 1 Tl. löst sich in 2800 Tln. Wasser von 15° (G., V.).

4.4′-Bis-[7-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin-sulfonsäure-(2) $C_{32}H_{25}O_9N_3S_3 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2 Mol Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) und 1 Mol 4.4′-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) nach dem Sulfit-Verfahren (BAYER & Co., D. R. P. 294931; *C.* **1916** II, 1203; *Frdl.* **13**, 601). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Färbungen auf Wolle: B. & Co.

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) $C_{10}H_9O_3NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 765)*. Liefert beim Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salpeterschwefelsäure bei 0—5° eine Nitrodiazoverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 224387; *C.* **1910** II, 609; *Frdl.* **10**, 787). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934, 293184; *C.* **1914** I, 1983; **1916** II, 291; *Frdl.* **12**, 348; **13**, 515. Überführung in gerbstoffähnliche Kondensationsprodukte durch Einw. von Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041, 293640, 294825; *C.* **1916** II, 289, 532, 1096; *Frdl.* **12**, 593, 595, 926.

Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 766)*. *B.* Durch Reduktion der bei Einw. von Diazoverbindungen aus 2.4-Dinitro-anilin oder 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure, neben 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2); die Trennung erfolgt auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in heißem Wasser (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 209). — Rötliche Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Die gelbe Lösung in Natriumacetat-Lösung fluoresciert grün; auf Zusatz von wenig Essigsäure fällt die Säure unverändert aus. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von schwefliger Säure Naphthylendiamin-(1.4). — Gibt mit Eisenchlorid keine grüne Färbung.

3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 767)*. *B.* Zur Bildung durch Reduktion von Azofarbstoffen aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) vgl. GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 209. — Löslich in siedendem Wasser.

5-Amino-6-p-toluolsulfamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N^2-p-Toluolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6) $C_{17}H_{16}O_5N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluolsulfochlorid in Pyridin, nitriert das Reaktionsprodukt mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bei 30° und reduziert das Nitroderivat mit Eisen und verd. Salzsäure (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **101**, 152). — Gibt mit salpetriger Säure eine Azimidoverbindung. — $NaC_{17}H_{15}O_5N_2S_2$. Graue Prismen (aus Wasser).

8-Amino-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N[1]-Acetyl-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{12}O_4N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_{10}H_5\cdot SO_3H$ *(S. 768)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 243122; *C.* **1912** I, 622; *Frdl.* **10**, 892.

3. ***Aminoderivat einer Naphthalinsulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.***

2-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(x)-chlorid $C_{12}H_{10}O_3NClS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Acetyl-β-naphthylamin und Chlorsulfonsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 292357; *C.* **1916** II, 81; *Frdl.* **13**, 290). — Pulver. F: 192°.

c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$.

Aminoderivate der Diphenyl-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

4-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_3NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von Benzidin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol Natriumnitrit in schwach saurer Lösung, Reduktion der Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure bei —5° und Kochen des entstandenen Hydrazins mit Kupfersulfat-Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 146). — Pulver.

[Formel: $C_6H_5\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$]

4'-Chlor-4-amino-diphenyl-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_3NClS = C_6H_4Cl\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotieren von Benzidin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol Natriumnitrit in schwach saurer Lösung und Behandeln der Diazoverbindung mit konz. Salzsäure und Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 146). — Pulver.

4.4'-Diamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), Benzidin-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 770)*. Bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid entsteht das [2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumsalz des 4.4'-Bis-[4-amino-3-sulfo-phenyl]-azoxybenzols (Syst. No. 3051) (REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 288; vgl. a. R., *J. pr.* [2] **82**, 262). Liefert beim Diazotieren mit 1 Mol Natriumnitrit in schwach saurer Lösung und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff, Halogen oder andere Gruppen 4-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(3) bezw. deren Derivate (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 146).

[Formel: $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$]

2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$.

1. ***Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$.

N.N'-Bis-[4-(3.5-disulfo-4-amino-phenylureido)-phenyl]-harnstoff $C_{27}H_{26}O_{15}N_8S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des aus Phenylendiamin-(1.4)-disulfonsäure-(2.6) und 4-Nitro-carbanilsäure-chlorid erhaltenen Kondensationsproduktes und Behandeln der wäßrigen neutralen Lösung des Reaktionsproduktes mit Phosgen in Gegenwart von Calciumcarbonat, Soda oder Natriumacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 281449; *C.* **1915** I, 234; *Frdl.* **12**, 340). — Das saure Natriumsalz ist ein graues, in heißem Wasser lösliches Pulver. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

[Formel: $CO[NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot NH_2]_2$]

N.N'-Bis-[3.5-disulfo-4-amino-phenyl]-harnstoff, 4.4'-Diamino-symm.-diphenylharnstoff-tetrasulfonsäure-(3.5.3'.5') $C_{13}H_{14}O_{13}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenylendiamin-(1.4)-disulfonsäure-(2.6) und Phosgen in Sodalösung bei 0—10° (Höchster Farbw., D. R. P. 286752; *C.* **1915** II, 770; *Frdl.* **12**, 127). — Dinatriumsalz. Graue Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit salpetriger Säure eine orangegelbe Tetrazoverbindung.

[Formel: $CO[NH\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot NH_2]_2$]

2. ***Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.4)*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$.

2-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Anilin-disulfonsäure-(2.5) $C_6H_7O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 780)*. Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Anilin-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Anwendung zur Darstellung grüner Azofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 250330; *C.* **1912** II, 980; *Frdl.* **10**, 894.

SO_3H · C_6H_3 · NH_2 · SO_3H

Thiocarbonyl-bis-{2-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-benzol-disulfonsäure-(1.4)} $C_{41}H_{32}O_{16}N_6S_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 2-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-benzol-disulfonsäure-(1.4) durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und Schwefel in neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung oder durch Einw. von Thiophosgen in neutraler wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 291351; *C.* **1916** I, 913; *Frdl.* **12**, 128). — Gibt ein hellgelbes, in Wasser sehr leicht lösliches Natriumsalz.

$CS[NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(SO_3H)_2]_2$

2. **Aminoderivat der Toluol-disulfonsäure-(2.3)** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$.

4-Methylformylamino-toluol-disulfonsäure-(2.3) $C_9H_{11}O_7NS_2$, Formel I. *B.* Entsteht durch Oxydation der Verbindung der Formel II (Syst. No. 4628) mit Bariumpermanganat in alkal. Lösung (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 247). — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf 4-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(2). — $BaC_9H_9O_7NS_2 + 2H_2O$. Nadeln.

I. $CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H)_2 \cdot N(CH_3) \cdot CHO$ (HO₃S, SO₃H)

II. Formel mit HO_3S, SO_3H, CH_3, S, C, N, CH_3, CH_3[1]

b) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. ***Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.4) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel III *(S. 783)*. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.6) durch Einw. von ca. 0,01%igem elektrolytisch erzeugtem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

III. $C_{10}H_5(SO_3H)_2(NH_2)$ IV. $H_2N \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$

6-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel IV *(S. 783)*. Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

6-[4-Amino-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) mit p-Phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* **1916** I, 776; *Frdl.* **12**, 541). — Verwendung zur Erzeugung von schwarzen Oxydationsfärbungen auf Wolle: B. & Co.

6-[4-(3-Amino-anisoylamino)-phenacetamino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-(3-Amino-anisoylamino)-phenacetyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{26}H_{23}O_9N_3S_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch

[1] Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2365.

Reduktion des Kondensationsproduktes aus (nicht näher beschriebener) 6-[4-Amino-phenacet-amino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) und 3-Nitro-anissäurechlorid (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt ein schwer lösliches saures und ein leicht lösliches neutrales Natriumsalz sowie eine schwer lösliche blaßgelbe Diazoverbindung.

Carbonyl-bis-{6-[4-(3-amino-anisoylamino)-phenacetamino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)} $C_{53}H_{44}O_{19}N_6S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden

$$CO\left[\begin{matrix}CH_3\cdot O\cdot \\ -NH\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\end{matrix}\right]_2$$

Verbindung durch Einw. von Phosgen bei Gegenwart von Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Pulver. Leicht löslich in Wasser.

6-p-Toluolsulfamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-p-Toluolsulfonyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{17}H_{15}O_8NS_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) und p-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 258299; *C.* **1913** I, 1482; *Frdl.* **11**, 223). — Liefert mit Chlor N-p-Toluolsulfonyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7).

5-Chlor-6-amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), 1-Chlor-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_8O_6NClS_2 = H_2N\cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus der N-p-Toluolsulfonyl-Verbindung (s. u.) durch Einw. von konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 258299; *C.* **1913** I, 1482; *Frdl.* **11**, 223).

5-Chlor-6-p-toluolsulfamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-p-Toluolsulfonyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{17}H_{14}O_8NClS_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) und Chlor (BAYER & Co., D. R. P. 258299; *C.* **1913** I, 1482; *Frdl.* **11**, 223). — Gelbliches Krystallpulver. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure 1-Chlor-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7). Durch Verschmelzen mit Ätzkali bei 150—180° entsteht 5-Chlor-6-p-toluolsulfamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3).

5.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(5.7) $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$, Formel I (*S. 785*). Gibt bei Einw. von Natriumhydroselenit-

I. $H_2N\cdot C_{10}H_4(NH_2)(SO_3H)_2$ (Strukturformel: SO_3H, H_2N, SO_3H, H_2N)

II. $HO_3S\cdot C_{10}H_4(SO_3H)(N_2Se)$ (Strukturformel: HO_3S, N, Se, N, SO_3H)

Lösung die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4605) (HEINEMANN, D. R. P. 261412; *C.* **1913** II, 192; *Frdl.* **11**, 1126).

2. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel III (*S. 786*). Durch Verschmelzen mit Ätzkali bei 210—230° entsteht 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (KALLE & Co., D. R. P. 233105; *C.* **1911** I, 1263; *Frdl.* **10**, 188).

III. (Strukturformel: SO_3H, NH_2, HO_3S) IV. (Strukturformel: SO_3H, NH_2, HO_3S)

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel IV (*S. 786*). Beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge entsteht ein Gemisch von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184). Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 293184; *C.* **1916** II, 291; *Frdl.* **13**, 515; AGFA, D. R. P. 293358; *C.* **1916** II, 437; *Frdl.* **13**, 520.

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 787)*. Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid und Kalilauge auf 210° einen blauen Wollfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 283727; *C.* **1915** I, 1238; *Frdl.* **12**, 520). Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

SO₃H, HO₃S, NH₂

3. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 788)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 302121; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 519. Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041; *C.* **1916** II, 289; *Frdl.* **12**, 593.

SO₃H, HO₃S·, NH₂

5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel I *(S. 788)*. Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041; *C.* **1916** II, 289; *Frdl.* **12**, 593.

I. SO₃H, HO₃S·, H₂N   II. H₂N SO₃H, HO₃S·

8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) $C_{10}H_9O_6NS_2$, Formel II *(S. 789)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184); diese Säure entsteht auch bei der Elektrolyse von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) an Quecksilber- oder amalgamierten Bleikathoden (BAYER & Co., D. R. P. 248527; *C.* **1912** II, 298; *Frdl.* **10**, 186; vgl. a. B. & Co., D. R. P. 251099; *C.* **1912** II, 1243; *Frdl.* **11**. 216) oder durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (B. & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

4. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.7)* $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 790)*. *B.* Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit Zinkstaub und Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184).

SO₃H, HO₃S·, NH₂

4-[3-(3-Amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) $C_{25}H_{23}O_{10}N_3S_2 = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-anissäurechlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt ein saures, schwer lösliches und ein neutrales, leicht lösliches Natriumsalz und eine gelbe Diazoverbindung.

Carbonyl-bis-{4-[3-(3-amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)} $C_{53}H_{44}O_{21}N_6S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung

$$CO\left[-NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot SO_3H\right]_2$$

durch Einw. von Phosgen in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkung auf Spirochäten: B. & Co.

5. ***Aminoderivate der Naphthalin - disulfonsäure - (2.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2$ = $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

4 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (2.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 791*). *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) durch Einw. von ca. 0,01%igem, elektrolytisch erzeugtem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 348.

$HO_3S\cdot$ ... $\cdot SO_3H$, NH_2

6. ***Aminoderivate der Naphthalin - disulfonsäure - (2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2$ = $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

1 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 792*). *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) durch Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

NH_2, $HO_3S\cdot$ ... $\cdot SO_3H$

3 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (2.7), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 792*). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen für Farblacke: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 217277; *C.* **1910** I, 395; *Frdl.* **9**, 417. Überführung in ein gerbstoffähnliches Kondensationsprodukt durch Einw. von Formaldehyd und konz. Schwefelsäure: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 293041; *C.* **1916** II, 289; *Frdl.* **12**, 593.

$HO_3S\cdot$ ... $\cdot SO_3H$, $\cdot NH_2$

3 - [3 - (3 - Amino - benzamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7) $C_{24}H_{19}O_8N_3S_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt ein schwer lösliches saures und ein leichter lösliches neutrales Natriumsalz.

Carbonyl-bis-{3-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)} $C_{49}H_{36}O_{17}N_6S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in eine sodaalkalische Lösung der vorhergehenden Verbindung bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Pulver. Leicht löslich in Wasser.

$CO[NH\cdot$ ... $\cdot CO\cdot NH\cdot$ ... $\cdot CO\cdot NH\cdot$ ... ($HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$) $]_2$

4 - Amino - naphthalin - disulfonsäure - (2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_9O_6NS_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 792*). *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) durch Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 302121; *C.* **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 519.

$HO_3S\cdot$ ... $\cdot SO_3H$, NH_2

4-[4-Amino-phenylureido]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{17}H_{15}O_7N_3S_2$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von Phosgen auf ein molekulares Gemisch aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) und N-Formyl-p-phenylendiamin und Abspaltung des Formylrestes (BAYER & Co., D. R. P. 289272; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 202).

Carbonyl-bis-[4-(4-amino-phenylureido)-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] $C_{35}H_{28}O_{15}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen in die sodaalkalische Lösung bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 289272; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 202).

$CO[NH\cdot$ ... $\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot$ ... (SO_3H, SO_3H) $]_2$

4 - [4 - (3 - Amino - benzamino) - phenylureido] - naphthalin - disulfonsäure-(2.7) $C_{24}H_{20}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus 4-Nitro-carbanilsäurechlorid und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6), nachfolgende Einw. von 3-Nitrobenzoylchlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 289272; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 202).

$H_2N\cdot$ ... $\cdot CO\cdot NH\cdot$ ... $\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot$ ... (SO_3H, SO_3H)

Carbonyl - bis - {4 - [4 - (3 - amino - benzamino) - phenyl - ureido] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7)} $C_{49}H_{38}O_{17}N_8S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen in die sodaalkalische Lösung bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 289272; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 202).

$$CO\left[NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

Thiocarbonyl - bis - {4 - [4 - (3 - amino - benzamino) - phenyl - ureido] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7)} $C_{49}H_{38}O_{16}N_8S_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 289272; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 204).

$$CS\left[NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

4 - [3 - (3 - Amino - benzamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7) $C_{24}H_{19}O_8N_3S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt in Wasser lösliche Natriumsalze.

Carbonyl - bis - {4 - [3 - (3 - amino - benzamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7)} $C_{49}H_{36}O_{17}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen bei 40—50° in die sodaalkalische Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Wirkung auf Trypanosomen: B. & Co.; vgl. dazu BALABAN, KING, *Soc.* **1927**, 3071. — Neutrales Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B. & Co.).

$$CO\left[NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

4 - [3 - (4 - Amino - benzolsulfamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7) $C_{23}H_{19}O_9N_3S_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus (nicht näher beschriebener) 4-[3-Amino-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) und 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt leicht lösliche Natriumsalze.

Carbonyl - bis - {4 - [3 - (4 - amino - benzolsulfamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7)} $C_{47}H_{36}O_{19}N_6S_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen bei 40—50° in die sodaalkalische Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 193). — Pulver. Leicht löslich in Wasser.

$$CO\left[NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

4 - [4 - (3 - Amino - benzolsulfamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7) $C_{23}H_{19}O_9N_3S_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus (nicht näher beschriebener) 4-[4-Amino-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) und 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 199).

Thiocarbonyl - bis - {4 - [4 - (3 - amino - benzolsulfamino) - benzamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7)} $C_{47}H_{36}O_{18}N_6S_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kochen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 199).

$$CS\left[NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

4 - [3 - Amino - cinnamoylamino] - naphthalin - disulfonsäure - (2.7) $C_{19}H_{16}O_7N_2S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) und 3-Nitro-zimtsäurechlorid (BAYER &

Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 194). — Gibt ein schwer lösliches saures und ein leicht lösliches neutrales Natriumsalz.

Carbonyl-bis-[4-(3-amino-cinnamoyl-amino)-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] $C_{39}H_{30}O_{15}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen in die sodaalkalische Lösung bei 40—50° (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 194).

$CO[NH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2]_2$

4-[5-Amino-naphthalin-(1)-sulfamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{20}H_{16}O_8N_2S_3 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) und 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-chlorid (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 198).

Carbonyl-bis-[4-(5-amino-naphthalin-(1)-sulfamino)-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] $C_{41}H_{30}O_{17}N_4S_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einleiten von Phosgen bei 40—50° in die sodaalkalische Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 198).

$CO[NH\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2]_2$

5-Chlor-4-amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), 8-Chlor-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_6NClS_2 = H_2N\cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor, nachfolgende Nitrierung und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 289107; *C.* **1916** I, 271; *Frdl.* **12**, 195).

Carbonyl-bis-[5-chlor-4-(3-amino-benzamino)-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)] $C_{35}H_{24}O_{15}N_4Cl_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid, nachfolgende Reduktion und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Phosgen (BAYER & Co., D. R. P. 289107; *C.* **1916** I, 271; *Frdl.* **12**, 195).

$CO[NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2]_2$

Carbonyl-bis-{5-chlor-4-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)} $C_{49}H_{34}O_{17}N_6Cl_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Phosgen (BAYER & Co., D. R. P. 289107; *C.* **1916** I, 271; *Frdl.* **12**, 195). — Pulver.

$CO[NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4Cl(SO_3H)_2]_2$

c) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

4.4'-Diamino-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), Benzidin-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 795*). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D.R.P. 287071; *C.* **1915** II, 773; *Frdl.* **12**, 336.

$H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$

4-Amino-4'-[2.4-dinitro-anilino]-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), N-[2.4-Dinitro-phenyl]-benzidin-disulfonsäure-(3.3') $C_{18}H_{14}O_{10}N_4S_2 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzidin-disulfonsäure-(3.3') und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (BAYER & Co., D. R. P. 288840; *C.* **1916** I, 40; *Frdl.* **12**, 313). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.

d) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 798*). *B.* Durch Reduktion von 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Ferrosulfat in konz. Ammoniak (PADOA, ZAZZARONI, *R. A. L.* [5] **24** I, 829). — Färbt sich bei Einw. des Lichts braun (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1235). Oxydation mit Kaliumferricyanid: REITZENSTEIN, FITZGERALD, *J. pr.* [2] **89**, 286; vgl. dazu R., *J. pr.* [2] **82**, 267. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 223657; *C.* **1910** II, 521; *Frdl.* **10**, 879.

$H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$

4.4'-Bis-formamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CHO$. Schwach bräunlich (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1235) — Färbt sich bei Einw. des Lichts rotbraun; die Farbe verblaßt wieder in der Dunkelheit.

4.4'-Bis-acetamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{18}H_{18}O_8N_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PADOA, ZAZZARONI, *R. A. L.* [5] **24** I, 829). — Gelbes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien (P., Z.). — Färbt sich bei Einw. von direktem Sonnenlicht rotbraun; die Farbe verblaßt in der Dunkelheit wieder (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1234). — Natrium-, Kalium- und Bariumsalz sind im Dunkeln hellgelb und färben sich am Tageslicht rot; Strontium-, Calcium-, Magnesium- und Bleisalz sind im Dunkeln farblos und färben sich am Tageslicht rosa bis purpurrot (ST., M.). — $Na_2C_{18}H_{16}O_8N_2S_2 + 4H_2O$. Hygroskopische Krystalle (aus Wasser) (P., Z.). Färbt sich am Licht rot und entfärbt sich beim Erwärmen.

4.4'-Bis-[3-amino-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{28}H_{24}O_8N_4S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') und 3-Nitro-benzoylchlorid mit Eisen in Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 250342; *C.* **1912** II, 1168; *Frdl.* **10**, 1330). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. & Co., D. R. P. 250342; D. R. P. 269849; *C.* **1914** I, 720; *Frdl.* **11**, 426.

4.4'-Bis-[4-amino-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{28}H_{24}O_8N_4S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 252376; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 158). — Hellgrau. Färbt sich am Licht braun (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1235).

4.4'-Bis-[4-formamino-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{30}H_{24}O_{10}N_4S_2 = OHC\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CHO$. Ist im Dunkeln hellgrau, wird am Licht bräunlich und verblaßt in der Dunkelheit wieder (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1236).

4.4'-Bis-[4-acetamino-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{32}H_{28}O_{10}N_4S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Ist im Dunkeln citronengelb, färbt sich am Licht blaugrün und verblaßt im Dunkeln zur ursprünglichen Farbe (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1236).

4.4'-Bis-[4-(4-amino-benzamino)-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{42}H_{34}O_{10}N_6S_2 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion des Kondensationsproduktes aus 4.4'-Bis-[4-amino-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') und 4-Nitro-benzoylchlorid mit Eisen in Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 252376; *C.* **1912** II, 1708; *Frdl.* **11**, 158). — Bräunlich. Färbt sich am Licht irreversibel dunkler (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1236). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 252376; D. R. P. 289350; *C.* **1916** I, 197; *Frdl.* **12**, 339.

4.4'-Bis-[4-(4-acetamino-benzamino)-benzamino]-stilben-disulfonsäure-(2.2') $C_{46}H_{38}O_{12}N_6S_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. Bräunlich. Färbt sich am Licht olivgrün, in der Dunkelheit wieder bräunlich (STOBBE, MALLISON, *B.* **46**, 1236).

3. Aminoderivate der Trisulfonsäuren.

Aminoderivate der Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9S_3$.

Aminoderivate der Trisulfonsäuren $C_{10}H_8O_9S_3$.

1. *Aminoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)* $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$.

8-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 800)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184). Überführung in einen blauen Farbstoff durch Verschmelzen mit Natriumsulfid und Natronlauge: K. & Co., D. R. P. 275449; *C.* **1914** II, 281; *Frdl.* **12**, 519.

8-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) $C_{24}H_{19}O_{11}N_3S_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_3$. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Gibt leichtlösliche Natriumsalze und eine gelbe Diazoverbindung.

Carbonyl-bis-{8-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)} $C_{49}H_{36}O_{23}N_6S_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einw. von Phosgen bei 40—50° in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 288273; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 191). — Pulver. Leicht löslich in Wasser.

2. *Aminoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)* $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$.

5-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6), Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 800)*. Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

8-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6), Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 801)*. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Natronlauge Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184).

3. *Aminoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)* $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$.

4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7), Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.6) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 801)*. Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.4) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

5-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7), Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) $C_{10}H_9O_9NS_3$, s. nebenstehende Formel *(S. 802)*. Liefert bei Einw. von elektrolytisch erzeugtem, ca. 0,01%igem Natriumamalgam Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) (BAYER & Co., D. R. P. 255724; *C.* **1913** I, 478; *Frdl.* **11**, 217).

R. Amino-oxy-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des Phenols $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2).

4-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), Aminophenolsulfonsäure I $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 806)*. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure auf 195° (CROSSLEY, OGILVIE, *Am. Soc.* **39**, 120). Neben anderen Produkten bei der Einw. einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure auf Nitrobenzol (ECKERT, *M.* **34**, 1959). Neben Metanilsäure bei Reduktion von m-nitro-benzolsulfonsaurem Kalium mit Schwefelwasserstoff und Natriumhydrosulfid und nachfolgendem Kochen mit verd. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, LARSEN, *Ph. Ch.* **71**, 440). Durch Einw. von Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin (BAMBERGER, *B.* **33**, 3602, 3613; *A.* **390**, 149). — Scheidet sich aus wäßr. Lösungen bei rascher Krystallisation in feinen Nadeln, bei langsamer Krystallisation in sechsseitigen Tafeln aus (C., O.). Krystallisiert aus Wasser in vierseitigen Blättchen oder feinen Nadeln; beim Erkalten einer gesättigten wäßrigen Lösung scheiden sich erst die Blättchen, dann die Nadeln aus; beide Formen lassen sich ineinander überführen (BA., *A.* **390**, 149). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1511.

OH · SO_3H · NH_2

4-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2)-amid $C_7H_{10}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Acetamino-anisol-sulfonsäure-(2)-amid mit ca. 20%iger Salzsäure (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1457). — Cremefarbene Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184,5—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser und 50%igem Alkohol, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine hellbräunlichrote Färbung.

4-Acetamino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Acetamino-anisol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) *(Hptw., S. 807)* in 1n-Natronlauge mit Acetanhydrid (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1456). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich, bis 195° rasch, dann langsam erhitzt, bei 197—198°, wird wieder fest, färbt sich bei weiterem Erhitzen gelb und schmilzt erneut unter Gasentwicklung bei ca. 250°. Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-Acetamino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-amid, 4-Acetamino-anisol-sulfonsäure-(2)-amid $C_9H_{12}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-anisol-sulfonsäure-(2) durch Erwärmen des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Behandeln des entstandenen Chlorids mit Ammoniak (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41**, 1456). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 233—235,5° (bis 230° rasch erhitzt). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

4.4′-Diamino-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2′) $C_{12}H_{12}O_6N_2S_3 = [H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H)]_2S$ *(S. 810)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: GEIGY A. G., D. R. P. 271445; *C.* **1914** I, 1472; *Frdl.* **11**, 395; AGFA, D. R. P. 293555; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **13**, 479.

5-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), Aminophenolsulfonsäure IV $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 810)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: LEONHARDT & Co., D. R. P. 238596, 241325; *C.* **1911** II, 1185; **1912** I, 101; *Frdl.* **10**, 852, 854.

OH · SO_3H · H_2N

5 - Anilino - phenol - sulfonsäure - (2), 3 - Oxy - diphenylamin - sulfonsäure - (4) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$ *(S. 811)*. *B.* Durch Einw. von Anilin auf 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 245230; *C.* **1912** I, 1347; *Frdl.* **10**, 854). — Anwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: L. & Co.

5 - Chloracetamino - 1 - oxy - benzol - sulfonsäure - (2), 5 - Chloracetamino - phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_5NClS = CH_2Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und Chloracetylchlorid in alkal. Lösung (JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **41**, 471). — Tafeln und Nadeln. Schmilzt nicht bis 275°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol und Eisessig. — $NaC_8H_7O_5NClS + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in Wasser eine violette Färbung.

4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_4NClS$, s. nebenstehende Formel *(S. 811)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 229179, 263192; *C.* **1911** I, 181; **1913** II, 731; *Frdl.* **10**, 840; **11**, 402; AGFA, D. R. P. 253287; *C.* **1912** II, 1955; *Frdl.* **10**, 842; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 291882; *C.* **1916** I, 1212; *Frdl.* **13**, 504.

[Formel: Benzolring mit OH (oben), $H_2N\cdot$ (links), $\cdot SO_3H$ (rechts), Cl (unten)]

4 - Chlor - 6 - [5 - amino - 2 - methyl - benzolsulfamino] - phenol - sulfonsäure - (2) $C_{13}H_{13}O_6N_2ClS_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_2Cl(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 282889; *C.* **1915** I, 718; *Frdl.* **12**, 327). — Wird zur Darstellung eines Azofarbstoffs verwendet.

4-Nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_6O_6N_2S = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$ *(S. 811)*. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: AGFA, D. R. P. 293657; *C.* **1916** II, 533; *Frdl.* **13**, 501.

6 - Amino - 1 - mercapto - benzol - sulfonsäure - (2), 6-Amino-thiophenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_7O_3NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzthiazol-sulfonsäure-(7) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 202). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und etwas Phosphor auf 110—120° 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

[Formel: Benzolring mit SH (oben), $H_2N\cdot$ (links), $\cdot SO_3H$ (rechts)]

6-Amino-4-acetamino-phenol-sulfonsäure-(2) $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3\cdot CO\cdot NH)(H_2N)C_6H_2(OH)\cdot SO_3H$ *(S. 812)*. Anwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: AGFA, D. R. P. 253287; *C.* **1912** II, 1955; *Frdl.* **10**, 842.

N.N′- Bis - [4 - oxy - 3 - sulfo - 5 - amino - phenyl] - harnstoff $C_{13}H_{14}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) durch Umsetzung mit Phosgen und nachfolgende Reduktion (AGFA, D. R. P. 231448; *C.* **1911** I, 769; *Frdl.* **10**, 842). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

[Formel: $CO[NH\cdot C_6H_2(SO_3H)(OH)(NH_2)]_2$ — Ring mit SO_3H (oben), $\cdot OH$ (rechts), NH_2 (unten)]

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3).

2 - Amino - 1 - mercapto - benzol - sulfonsäure - (3), 2 - Amino - thio-phenol - sulfonsäure - (3) $C_6H_7O_3NS_2$, Formel I. *B.* Aus Benzthiazol-sulfonsäure-(4) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 202). — Prismen (aus verd. Salzsäure).

[Formel I: Benzolring mit SH (oben), $\cdot NH_2$, $\cdot SO_3H$ (rechts). Formel II: $H_2N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, mit HO_3S oben am Ring]

4-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(3) $C_{13}H_{13}O_6NS_2$, Formel II. Körnige Krystalle (aus Wasser) (GEIGY A. G., D. R. P. 286091; *C.* **1915** II, 567; *Frdl.* **12**, 318). Schwer löslich in heißem Wasser; das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser. — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

6 - Amino - 1 - mercapto - benzol - sulfonsäure - (3), 6-Amino-thiophenol-sulfonsäure-(3) $C_6H_7O_3NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzthiazol-sulfonsäure-(6) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 202). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und etwas Phosphor auf 110—120° 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).

[Formel: Benzolring mit SH (oben), $H_2N\cdot$ (links), $\cdot SO_3H$ (rechts unten)]

6-Methylamino-1-mercapto-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Methylamino-thiophenol-sulfonsäure-(3) $C_7H_9O_3NS_2 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(SH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3-Methyl-benzthiazol-thion-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 4333)[1]) beim Kochen mit Barytwasser (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 207). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 237°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 4-Methyl-amino-benzol-sulfonsäure-(1). — Alkalisalze und Bariumsalz sind leicht löslich.

6.6′-Bis-methylamino-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(3.3′) $C_{14}H_{16}O_6N_2S_4 = [CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot S-]_2$. *B.* Aus 6-Methylamino-thiophenol-sulfonsäure-(3) durch wiederholtes Eindampfen der wäßr. Lösung (RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 208). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Bariumsalz. Nadeln. Sehr schwer löslich.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4).

2-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Aminophenolsulfonsäure II $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 814)*. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: BOYLE, *Soc.* **115**, 1511. — {Dient zur Darstellung des Azofarbstoffs Diamantschwarz} (vgl. dazu O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95**, 264). Über Anwendung für Azofarbstoffe vgl. noch Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 290562; *C.* **1916** I, 537; *Frdl.* **12**, 331.

(Formel: OH, NH₂, SO₃H am Benzolring)

2-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-anisol-sulfonsäure-(4) $C_7H_9O_4NS = H_2N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot SO_3H$ *(S. 814)*. *B.* Durch Sulfurieren von o-Anisidin (AGFA, D. R. P. 291963; *C.* **1916** I, 1286; *Frdl.* **13**, 479).

2-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$ *(S. 814)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA, D. R. P. 264287; *C.* **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375.

2-Amino-1-o-tolyloxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2′-Amino-2-methyl-diphenyl-äther-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_4NS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit o-Kresol und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 220722, 221491; *C.* **1910** I, 1566, 1819; *Frdl.* **10**, 814, 818). — Fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 228794; *C.* **1910** II, 1842; *Frdl.* **10**, 814; AGFA, D. R. P. 252138, 264287; *C.* **1912** II, 1591; **1913** II, 1263; *Frdl.* **11**, 375, 387. — Natriumsalz und Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 220722, 221491). — Bariumsalz. Blättchen (aus Wasser) (B. & Co.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

2-[3-Amino-benzamino]-phenol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{12}O_5N_2S = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 282889; *C.* **1915** I, 718; *Frdl.* **12**, 327). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6N_2S = H_2N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$ *(S. 816)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 229179, 247647; *C.* **1911** I, 181; **1912** II, 168; *Frdl.* **10**, 840; **11**, 404; AGFA, D. R. P. 293657; *C.* **1916** II, 533; *Frdl.* **13**, 501.

3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Aminophenolsulfonsäure III $C_6H_7O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 816)*. Mercurierung: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 281009; *C.* **1915** I, 73; *Frdl.* **12**, 855. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: LEONHARDT & Co., D. R. P. 238596, 241325; *C.* **1911** II, 1185; **1912** I, 101; *Frdl.* **10**, 852, 854.

(Formel: OH, NH₂, SO₃H am Benzolring)

3-Anilino-phenol-sulfonsäure-(4), 3-Oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot SO_3H$ *(vgl. S. 817)*. *B.* Aus 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) durch Einw. von Anilin (LEONHARDT & Co., D. R. P. 245230; *C.* **1912** I, 1347; *Frdl.* **10**, 854). — Dient zur Darstellung eines Azofarbstoffs.

5-Amino-2-acetamino-anisol-sulfonsäure-(4) $C_9H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-anisol-sulfonsäure-(4) durch Kondensation mit p-Toluolsulfochlorid, Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure, Hydrolyse, Reduktion der Nitrogruppe und Behandlung mit Acetanhydrid in wäßr. Lösung (AGFA, D. R. P. 291963; *C.* **1916** I, 1286; *Frdl.* **13**, 479). — Perlmutter-

(Formel: O·CH₃, NH·CO·CH₃, H₂N, SO₃H am Benzolring)

[1]) Vgl. dazu nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362.

glänzende Blättchen (aus Wasser). — Dient zur Darstellung eines Azofarbstoffs. — Das Natriumsalz ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Oxybenzolsulfonsäure sie abzuleiten sind.

2-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$ oder $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(x) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 57) mit Zinn und Salzsäure (JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1541). — Überführung in Azofarbstoffe: J., C.

Anwendung einer durch Sulfurieren von 2-Amino-diphenyläther erhaltenen 2-Amino-diphenyläther-sulfonsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 221491, 221528; *C.* **1910** I, 1819, 1855; *Frdl.* 10, 816, 817; AGFA, D. R. P. 252138, 264287, 264288; *C.* **1912** II, 1591; **1913** II, 1263, 1264; *Frdl.* 11, 375, 377, 387.

4-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot SO_3H$ oder $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(x) (Ergw. Bd. XI/XII, S. 57) mit Zinn und Salzsäure (JONES, COOK, *Am. Soc.* **38**, 1545). — Überführung in Azofarbstoffe: J., C.

4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{15}O_4NS_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot OH$ oder $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$ s. S. 201.

4-Äthoxy-4'-dimethylamino-diphenylsulfid-sulfonsäure-(x) $C_{16}H_{19}O_4NS_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$ s. S. 201.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 3-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-[Methyl-formyl-amino]-3-mercapto-toluol-sulfonsäure-(2) $C_9H_{11}O_4NS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 3.6-Dimethyl-benzthiazolthion-(2)-sulfonsäure-(7) durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad und Eintragen des Reaktionsproduktes in konz. Kalilauge (RASSOW, REIM, *J. pr.* [2] **93**, 219, 234, 245; vgl. dazu MILLS, CLARK, AESCHLIMANN, *Soc.* **123**, 2362). — $K_2C_9H_9O_4NS_2 + H_2O$. Sehr hygroskopische Krystalle. Gibt das Krystallwasser bei 160° noch nicht ab. Wird durch Wasser hydrolysiert.

CH_3 / $\cdot SO_3H$ / $\cdot SH$ / $N(CH_3) \cdot CHO$

2. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-toluols* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Amino-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3), 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2) $C_7H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 820)*. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SCHULTZ, LÖW, *B.* **43**, 1902). — Nadeln. Färbt sich an der Luft rötlich.

CH_3 / $H_2N \cdot$ / $\cdot SO_3H$ / OH

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

Aminoderivate von Monosulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 823)*. Gibt beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf 110° 2-Amino-naphthol-(1) (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 212).

OH / $\cdot NH_2$ / $\cdot SO_3H$

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der bei der Einw. von 2.4.5-Trichlor-benzoldiazoniumsulfat, 2-Nitro-benzoldiazoniumsulfat und 2.4-Dinitro-benzoldiazoniumsulfat auf Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 214). — Liefert bei der Reduktion

OH / $\cdot SO_3H$ / NH_2

mit Natriumamalgam und schwefliger Säure 4-Amino-naphthol-(1), beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf 110° α-Naphthol, wenig 4-Amino-naphthol-(1) und bisweilen auch etwas Naphthalin.

5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, Formel I *(S. 823)*. Liefert bei der Einw. von Dimethylanilin und Formaldehyd

I. [Formel: OH, SO_3H, NH_2] II. [Formel: $C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$, C, N, HO, OH, SO_3H, SO_3H]

in salzsaurer Lösung 6'.3''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':3.4; 1''.2'':5.6-acridin]-disulfonsäure-(4'.5'') (Formel II; Syst. No. 3445) (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 267). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BASF, D. R. P. 251349; *C.* **1912** II, 1416; *Frdl.* **11**, 442.

Carbonyl-bis-{5-[3-(3-amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)} $C_{53}H_{44}O_{17}N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-anissäure-chlorid und nachfolgende Reduktion

[Formel: $CO[NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO—NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H]_2$]

und Einleiten von Phosgen in die mit Natriumacetat versetzte wäßr. Lösung des Reaktionsprodukts (Bayer & Co., D. R. P. 289271; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 200). — Dinatriumsalz. Gelbbraunes Pulver. Löslich in Wasser, durch Alkohol fällbar. Wirkung auf Blutparasiten: B. & Co.

6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), Aminonaphtholsulfonsäure J, J-Säure $C_{10}H_9O_4NS$, Formel III *(S. 823)*. {Beim Kochen mit Anilin und Natriumdisulfitlösung entsteht 6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) .... *J. pr.* [2] 71, 451)}; über analoge Umsetzungen vgl. Bayer & Co., D. R. P. 216667, 254510; *C.* **1910** I, 69; **1913** I, 351; *Frdl.* **9**, 390; **11**, 224. Liefert mit Dimethylanilin und Formaldehyd in verd. Salzsäure bei 70—100° 3'.6''-Dioxy-9-[4-dimethylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(5'.4'') (Formel IV; Syst. No.

III. [Formel: OH, H_2N, SO_3H] IV. [Formel: $N(CH_3)_2$, HO_3S, SO_3H, HO, C, OH, N] V. [Formel: SO_3H, OH, NH]

3445) (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 267). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin, $NaHSO_3$-Lösung und Natronlauge 6'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(4') (Formel V; Syst. No. 3380) (Kalle & Co., D. R. P. 228959; *C.* **1911** I, 105; *Frdl.* 10, 905). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 249628, 267078, 293658; *C.* **1912** II, 563; **1913** II, 1902; **1916** II, 533; *Frdl.* **10**, 888; **11**, 437; **13**, 516; Höchster Farbw., D. R. P. 261410; *C.* **1913** II, 187; *Frdl.* **11**, 434; Agfa, D. R. P. 293657, 302121; *C.* **1916** II, 533; **1918** I, 150; *Frdl.* **13**, 501, 519. Überführung in einen Gerbstoff durch Kondensation mit p-Toluolsulfochlorid: BASF, D. R. P. 305855; *C.* **1918** II, 239; *Frdl.* **13**, 696.

6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$ *(S. 824)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 220392, 221492; *C.* **1910** I, 1308, 1819; *Frdl.* **9**, 1187; **10**, 860; BASF, D. R. P. 251349; *C.* **1912** II, 1416; *Frdl.* **11**, 442.

6-Benzylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{15}O_4NS = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (Bayer & Co., D. R. P. 235051; *C.* **1911** I, 113; *Frdl.* **10**, 190). — Liefert beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung 5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7') (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4333).

[Formel: S—C·C_6H_5, N, HO_3S, HO]

6-Benzalamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Benzaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 235051; *C.* **1911 I**, 113; *Frdl.* **10**, 190). — Gibt beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung 5'-Oxy-2-phenyl-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(7') (s. die Formel im vorangehenden Artikel) (Syst. No. 4333).

6-Formylanilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_5NS = OHC \cdot N(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kochen mit 85%iger Ameisensäure und Natriumformiat (BAYER & Co., D. R. P. 245608; *C.* **1912 I**, 1408; *Frdl.* **10**, 194). — Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 825)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 252575; *C.* **1912 II**, 1706; *Frdl.* **11**, 430.

6-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{12}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 825)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 276546; *C.* **1914 II**, 447; *Frdl.* **12**, 354.

6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{12}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 825)*. Gibt beim Kochen mit $NaHSO_3$-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat 6-[4-Sulfamino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 752) (BAYER & Co., D. R. P. 233117; *C.* **1911 I**, 1261; *Frdl.* **10**, 192).

6-Carbäthoxyamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-carbamidsäureäthylester $C_{13}H_{13}O_6NS = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Suspension, zweckmäßig bei Gegenwart von Soda und Natriumacetat (BASF, D. R. P. 221967; *C.* **1910 I**, 1906; *Frdl.* **10**, 191). — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

6-Ureido-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{11}H_{10}O_5N_2S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 825)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 255116; *C.* **1913 I**, 342; *Frdl.* **11**, 430.

N.N'-Carbonyl-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{21}H_{16}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 826)*. Mercurierung: BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 175. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 221298, 255115, 258925, 274489; *C.* **1910 I**, 1766; **1913 I**, 342, 1639; **1914 I**, 2079; *Frdl.* **10**, 897; **11**, 438, 439; **12**, 353.

$CO[NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$

6-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{21}H_{15}O_6NS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kondensation mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in sodaalkalischer Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 295767; *C.* **1917 I**, 293; *Frdl.* **13**, 295). — Fast farblose Krystalle (aus Wasser); löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (Ch. F. Gr.-E.). — Verwendung für auf der Faser erzeugte Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 296559; *C.* **1917 I**, 609; *Frdl.* **13**, 556.

Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, 5.5'-Dioxy-[dinaphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7') $C_{20}H_{15}O_8NS_2 = [HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH)]_2NH$ *(S. 827)*. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 218255, 221124, 241629, 245767, 246920, 246921, 260507, 267078, 274489; *C.* **1910 I**, 699, 1659; **1912 I**, 178, 1409, 1871; **1913 I**, 2008; **II**, 1902; **1914 I**, 2079; *Frdl.* **10**, 897—900; **11**, 436, 437, 440; **12**, 353.

6-[3-Amino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit m-Phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 216667; *C.* **1910 I**, 69; *Frdl.* **9**, 390). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

6-[3-Dimethylamino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{18}O_4N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 216667; *C.* **1910 I**, 69; *Frdl.* **9**, 390). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

6-[4-Amino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit p-Phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 216667; *C.* **1910 I**, 69; *Frdl.* **9**, 390). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

6-[4-Dimethylamino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{18}O_4N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 216667; *C.* **1910 I**, 69; *Frdl.* **9**, 390). — Dient zur Herstellung von Azofarbstoffen.

4.4'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin $C_{32}H_{25}O_8N_3S_2$ = $NH[C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Aus 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylamin und 2 Mol 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 294931, 296142; *C.* 1916 II, 1203; 1917 I, 458; *Frdl.* 13, 601, 603). — Dient zur Erzeugung von Oxydationsfärbungen auf der Faser.

6-Benzidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{22}H_{18}O_4N_2S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Benzidin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254510; *C.* 1913 I, 351; *Frdl.* 11, 224). — Grau. Färbt sich in alkal. Lösung rasch braun.

6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 828)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 262693; *C.* 1913 II, 630; *Frdl.* 11, 429; BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* 1914 I, 1983; *Frdl.* 12, 348.

6-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_6N_3S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 3-Nitro-benzoylchlorid in essigsaurer Lösung und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Eisen und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 240827; *C.* 1912 I, 59; *Frdl.* 10, 193). Durch Kondensation von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit (nicht näher beschriebenem) 3-[3-Nitro-benzamino]-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion mit Eisen und Essigsäure (B. & Co., D. R. P. 252159; *C.* 1912 II, 1589; *Frdl.* 11, 225). — Fast unlöslich in heißem Wasser. — Zieht auf Baumwolle auf und läßt sich auf der Faser diazotieren. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 230595, 273934; *C.* 1911 I, 523; 1914 I, 1983; *Frdl.* 10, 915; 12, 348. — **Natriumsalz.** Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 240827).

6-[3-(4-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_6N_3S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 4-Nitro-benzoylchlorid und Reduktion des Reaktionsproduktes mit Eisen und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 240827; *C.* 1912 I, 59; *Frdl.* 10, 193). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 273934; *C.* 1914 I, 1983; *Frdl.* 12, 349.

6-[3-Sulfamino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_8N_2S_2$ = $HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* analog 6-[4-Sulfamino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (s. u.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 255115; *C.* 1913 I, 342; *Frdl.* 11, 438.

6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_5N_2S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 828)*. Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 260661, 262693, 290398; *C.* 1913 II, 107, 630; 1916 I, 494; *Frdl.* 11, 429, 432; 12, 354; BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* 1914 I, 1983; *Frdl.* 12, 348.

6-[4-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{19}O_6N_3S$ = $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kondensation von 6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 230595; *C.* 1911 I, 523; *Frdl.* 10, 915; vgl. D. R. P. 240827; *C.* 1912 I, 59; *Frdl.* 10, 193). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.; Höchster Farbw., D. R. P. 262693; *C.* 1913 II, 630; *Frdl.* 11, 429.

6-[4-Sulfamino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_8N_2S_2$ = $HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von 6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit $NaHSO_3$-Lösung unter Zusatz von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 233117; *C.* 1911 I, 1261; *Frdl.* 10, 192). — Sehr leicht löslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit Salzsäure unter Bildung von 6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) verseift.

6-[3-Sulfo-4-amino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$ = $H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 291021; *C.* 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 541). — Dient zur Herstellung von Oxydationsfärbungen auf Wolle.

6-[3'-Sulfo-4'-amino-diphenylyl-(4)-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{22}H_{18}O_7N_2S_2$ = $H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Benzidin-sulfonsäure-(3), Natriumdisulfit und Ammoniumdisulfit in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254510; *C.* 1913 I, 351; *Frdl.* 11, 224). — **Natriumsalz.** Graue Blättchen (aus Wasser).

6-[4-Oxy-3-carboxy-benzolsulfamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_9NS_2$ = $HO_2C \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Natriumsalz

der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Salicylsäure-sulfochlorid-(5) bei Gegenwart von Natriumacetat und Soda in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* 1914 II, 280; *Frdl.* 12, 175). — Anwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: B. & Co., D. R. P. 274081; *C.* 1914 I, 1983; *Frdl.* 12, 324.

5-Chlor-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kondensation mit p-Toluolsulfochlorid in alkal. Lösung, Chlorieren mit Natriumhypochlorit-Lösung und Salzsäure und Verseifen mit siedender verdünnter Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 254715; *C.* 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). Aus 5-Chlor-6-p-toluolsulfamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Auflösen in konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 258299; *C.* 1913 I, 1482; *Frdl.* 11, 223). — Krystallpulver (aus Wasser).

[Formel: OH; H_2N·(Naphthalin)·SO_3H; Cl]

5-Chlor-6-p-toluolsulfamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{14}O_6NClS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4Cl(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Verschmelzen von 5-Chlor-6-p-toluolsulfamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzkali bei 150—180° (BAYER & Co., D. R. P. 258299; *C.* 1913 I, 1482; *Frdl.* 11, 223). — Rötliches Krystallpulver. — Beständig gegen wäßr. Alkalien. Gibt beim Auflösen in konz. Schwefelsäure 5-Chlor-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3).

5-Brom-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Auflösen von 5-Brom-6-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) in konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 254715; *C.* 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Krystallpulver.

[Formel: OH; H_2N·(Naphthalin)·SO_3H; Br]

5-Brom-6-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{20}O_8NBrS_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4Br(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch zweimalige Umsetzung mit je 1 Mol p-Toluolsulfochlorid, erst in neutraler Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, dann in alkal. Lösung und Behandlung des Reaktions-Gemisches mit Brom in Gegenwart von Antimonpulver und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 254715; *C.* 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Gelbliches Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

7-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, Formel I *(S. 828)*. Liefert beim Erhitzen mit Benzidin-sulfonsäure-(3), Natriumdisulfit und Ammoniumdisulfit in wäßr. Lösung 7-[3'-Sulfo-4'-amino-diphenylyl-(4)-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 254510; *C.* 1913 I, 351; *Frdl.* 11, 224). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, $NaHSO_3$-Lösung und Natronlauge auf dem Wasserbad 3'-Oxy-[benzo-1'.2':3.4-carbazol]-sulfonsäure-(5') (Formel II; Syst. No. 3380) (KALLE & Co., D. R. P. 234338; *C.* 1911 I, 1661; *Frdl.* 10, 907). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 220532, 228795, 243122, 293184; *C.* 1910 I, 1398; 1911 I, 51; 1912 I, 622; 1916 II, 291; *Frdl.* 10, 832, 833, 892; 13, 515; AGFA, D. R. P. 293858; *C.* 1916 II, 534; *Frdl.* 13, 517. Überführung in einen Gerbstoff durch Kondensation mit Formaldehyd: Deutsch-Koloniale Gerb- und Farbstoff-Ges., D. R. P. 313523; *C.* 1919 IV, 618; *Frdl.* 13, 704.

[Formel I: OH; H_2N·(Naphthalin)·SO_3H — Formel II: HO·, ·SO_3H, NH]

7-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{13}O_4NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 830)*. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs: BAYER & Co., D. R. P. 224497; *C.* 1910 II, 610; *Frdl.* 10, 829.

7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$ *(S. 830)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 220532, 221491, 224497, 224498, 228762, 228764, 233367, 242051; *C.* 1910 I, 1398, 1819; II, 610, 611; 1911 I, 105, 1265; 1912 I, 301; *Frdl.* 10, 817, 824, 827, 829, 831, 832, 859.

7-[3-Nitro-benzalamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{12}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 3-Nitrobenzaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 235051; *C.* 1911 I, 113; *Frdl.* 10, 190). — Liefert beim Kochen mit Natriumthiosulfat-Lösung 8'-Oxy-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-2'.1':4.5-thiazol]-sulfonsäure-(6') (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4333).

[Formel: HO_3S·, ·OH, S, N, $C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$]

7-Formylanilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{17}H_{13}O_5NS = OHC \cdot N(C_6H_5) \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Kochen von 7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 85%iger

Ameisensäure und Natriumformiat (BAYER & Co., D. R. P. 245608; C. 1912 I, 1408; *Frdl.* 10, 194). — Schwach grau. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

7-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{21}H_{15}O_6NS = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kondensation mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in sodaalkalischer Lösung (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 296446; C. 1917 I, 546; *Frdl.* 13, 295). — Hellgraue Krystalle.

4.4'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-diphenylamin $C_{32}H_{25}O_8N_3S_2 = NH[C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H]_2$. *B.* Aus 1 Mol 4.4'-Diamino-diphenylamin und 2 Mol 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 294931, 296142; C. 1916 II, 1203; 1917 I, 458; *Frdl.* 13, 601, 603). — Dient zur Erzeugung von Oxydationsfärbungen auf der Faser.

7-Benzidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{22}H_{18}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Benzidin und $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254510; C. 1913 I, 351; *Frdl.* 11, 224). — Oxydiert sich in sodaalkalischer Lösung leicht unter Braunfärbung. — Natriumsalz. Graue Blättchen (aus Wasser).

7-[3-Sulfo-4-amino-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit $NaHSO_3$-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 291021; C. 1916 I, 776; *Frdl.* 12, 541). — Dient zur Erzeugung von Oxydationsfärbungen auf Wolle.

7-[3'-Sulfo-4'-amino-diphenylyl-(4)-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{22}H_{18}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Benzidinsulfonsäure-(3), Natriumdisulfit und Ammoniumdisulfit in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254510; C. 1913 I, 351; *Frdl.* 11, 224). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

8-Chlor-7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 8-Chlor-7-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 254715; C. 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Natriumsalz. Schwach rötliches Krystallpulver.

8-Chlor-7-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{20}O_8NClS_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4Cl(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch zweimalige Kondensation mit je 1 Mol p-Toluolsulfochlorid, erst in essigsaurer, dann in alkal. Lösung, und nachfolgende Chlorierung bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254715; C. 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Blaßgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

8-Brom-7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_8O_4NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung von 8-Brom-7-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 254715; C. 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Gleicht der entsprechenden Chlorverbindung (s. o.).

8-Brom-7-p-toluolsulfamino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) $C_{24}H_{20}O_8NBrS_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4Br(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch zweimalige Kondensation mit je 1 Mol p-Toluolsulfochlorid, erst in essigsaurer, dann in alkal. Lösung, und nachfolgende Einw. von Brom bei Gegenwart von Antimonpulver und Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 254715; C. 1913 I, 352; *Frdl.* 11, 221). — Krystallinisch.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 832)*. *B.* Man kocht das saure Natriumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) mit Zinkstaub und Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 233934; C. 1911 I, 1468; *Frdl.* 10, 184).

5.6-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel *(S. 832)*. Kondensation mit 3-Amino-benzaldehyd: CASSELLA & Co., D. R. P. 172981, 175023, 221695; C. 1906 II, 985, 1538; 1910 I, 1855; *Frdl.* 8, 182; 9, 1188.

Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4).

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 834)*. Färbt Wolle bei Gegenwart von Kupfersalzen bläulichbraun (BAYER & Co., D. R. P. 291456; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 543). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 222957, 233938; *C.* **1910** II, 351; **1911** I, 1469; *Frdl.* **10**, 851, 861.

H_2N OH — SO_3H

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5).

2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 834)*. *B.* Bei der Reduktion der durch Kombination von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit p-Chlor-diazobenzol und mit Diazobenzol-p-sulfonsäure entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 211).

OH — $\cdot NH_2$ — HO_3S

4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der durch Kombination von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit den Diazoverbindungen aus 2.5-Dichlor-anilin, 2.4.5-Trichlor-anilin, o-, m- und p-Nitro-anilin, 4-Chlor-3-nitro-anilin, 2.4-Dinitro-anilin und 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) entstehenden Azofarbstoffe mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, LIEBERMANN, *A.* **393**, 211, 212). — Breite Nadeln. — Gibt bei der Behandlung mit Natriumamalgam und schwefliger Säure 4-Amino-naphthol-(1).

OH — HO_3S NH_2

6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) mit Ätzkali bei 210—230° (KALLE & Co., D. R. P. 233105; *C.* **1911** I, 1263; *Frdl.* **10**, 188). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Die sodaalkalische Lösung fluoresciert schwach grün. — Liefert mit Diazoverbindungen in sodaalkalischer Lösung 2-Arylazo-6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäuren-(5), in saurer Lösung 5-Arylazo-6-amino-naphthole-(1); Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 242052; *C.* **1912** I, 302; *Frdl.* **10**, 909.

OH — $H_2N\cdot$ — HO_3S

8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 835)*. Verhalten bei der Mercurierung: GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 628. — Färbt Wolle bei Gegenwart von Kupfersalzen braunolive (BAYER & Co., D. R. P. 291456; *C.* **1916** I, 863; *Frdl.* **12**, 543). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 216642, 221528, 234636; *C.* **1910** I, 131, 1855; **1911** I, 1770; *Frdl.* **9**, 322; **10**, 816, 892.

H_2N OH — HO_3S

Aminoderivate von Disulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5).

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5), Aminonaphtholdisulfonsäure K $C_{10}H_9O_7NS_2$, Formel I *(S. 839)*. Das saure Natriumsalz liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (KALLE & Co., D. R. P. 233934; *C.* **1911** I, 1468; *Frdl.* **10**, 184). Verhalten bei der Mercurierung: GADAMER, *Z. ang. Ch.* **26**, 628; BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2]

I. H_2N OH — $\cdot SO_3H$ — HO_3S

II. $HO_3S\cdot$ $\cdot OH$ $HO\cdot$ $\cdot SO_3H$ — NH — $HO_3S\cdot$ CH $\cdot SO_3H$ — C_6H_5

89, 156. Das Dinatriumsalz gibt in wäßrig-alkoh. Lösung mit Benzaldehyd ein nicht näher beschriebenes Natriumsalz der 8-Benzalamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5); beim Kochen einer wäßr. Lösung des Mononatriumsalzes mit Benzaldehyd erhält man 3′.6″-Dioxy-9-phenyl-9.10-dihydro-[dibenzo-1′.2′:3.4; 1″.2″:5.6-acridin]-tetrasulfonsäure-(2.7.5′.4″)(?) (Formel II)

(Syst. No. 3380) (B., Sch., *J. pr.* [2] **89**, 169). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bayer & Co., D. R. P. 216642, 217627; *C.* **1910** I, 131, 589; *Frdl.* **9**, 322; **10**, 815; Höchster Farbw., D. R. P. 221243; *C.* **1910** I, 1661; *Frdl.* **9**, 1184; Agfa, D. R. P. 293554; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **13**, 520.

8-Benzamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) $C_{17}H_{13}O_8NS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Benzamino-1-benzoyloxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Brieger, Schulemann, *J. pr.* [2] **89**, 165). — Mercurierung: B., Sch., *J. pr.* [2] **89**, 168. Über Azofarbstoffe aus 8-Benzamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) vgl. B., Sch.; BASF, D. R. P. 272863, 272864; *C.* **1914** I, 1616, 1617; *Frdl.* **11**, 461, 462. — Die wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkalien gelb (B., Sch.). Die wäßr. Lösung des Dinatriumsalzes gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure in Gelb übergeht (B., Sch.). — $Na_2C_{17}H_{11}O_8NS_2$. Schwach gelbliches, hygroskopisches Krystallpulver (B., Sch.). Sehr leicht löslich in Wasser.

8-Benzamino-1-benzoyloxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5) $C_{24}H_{17}O_9NS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)(SO_3H)_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Brieger, Schulemann, *J. pr.* [2] **89**, 163). — Wird durch Mercuriacetat in verd. Alkohol nicht verändert (Gadamer, *Z. ang. Ch.* **26**, 628; B., Sch.). — $Na_2C_{24}H_{15}O_9NS_2$. Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (B., Sch.).

Carbonyl-bis-[8-(4-amino-benzamino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)] $C_{35}H_{26}O_{17}N_4S_4$, Formel I. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch Kondensation mit 4-Nitro-benzoylchlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 278122; *C.* **1914** II, 964; *Frdl.* **12**, 185). — Neutrales Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Wirkt trypanocid.

Carbonyl-bis-{8-[4-(3-amino-anisoylamino)-phenacetamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)} $C_{53}H_{44}O_{21}N_6S_4$, Formel II. *B.* Aus 8-[4-Amino-phenacetamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)[1]) durch Kondensation mit 3-Nitro-anissäurechlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (Bayer & Co., D. R. P. 288272; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 189). — Wirkt trypanocid.

I. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

II. $CO[NH(CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

III. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

IV. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

V. $CO[NH(CH_3 \cdot O) \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

[1]) Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben.

HO_3S / HO_3S ·NH·CO· ·NH·CO· ·NH·CX·NH· ($CH_3·O·$) ·CO·NH· ($CH_3·O·$) ·CO·NH· ·SO_3H / HO· / SO_3H

VI.

VII. CO[—NH· ($CH_3·O·$) ·CO·NH· ($CH_3·O·$) ·CO·NH· ·SO_3H / $CH_3·O·$ / SO_3H $]_2$

CO[NH· ·CO·NH· (OH) HO_3S· ·$SO_3H]_2$

VIII.

CO[NH· ·CO·NH· (OH) HO_3S· ·$SO_3H]_2$

IX.

Carbonyl-bis-[8-(3-amino-cinnamoylamino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)] $C_{39}H_{30}O_{17}N_4S_4$, Formel III. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch Kondensation mit 3-Nitro-zimtsäurechlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 288272; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 189). — Neutrales Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wirkt trypanocid.

Carbonyl-bis-{8-[4-(4-amino-cinnamoylamino)-cinnamoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)} $C_{57}H_{44}O_{19}N_6S_4$, Formel IV. *B.* Aus 8-[4-Amino-cinnamoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) [1]) durch Kondensation mit 4-Nitro-zimtsäurechlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 288272; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 189). — Neutrales Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser. Wirkt trypanocid.

Carbonyl-bis-{8-[5-(3-amino-anisoylamino)-naphthoyl-(1)-amino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)} $C_{59}H_{44}O_{21}N_6S_4$, Formel V. *B.* Aus 8-[5-Amino-naphthoyl-(1)-amino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)[1]) durch Kondensation mit 3-Nitro-anissäurechlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 197).

Verbindung $C_{51}H_{40}O_{20}N_6S_4$, Formel VI (X = O). *B.* Durch Einw. von Phosgen oder von Hexachlordimethylcarbonat und Pyridin auf eine mit Natriumacetat versetzte wäßrige Lösung von 8-[3-(3-Amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)[1]) und 4-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)[1]) (BAYER & Co., D. R. P. 289163; *C.* **1916** I, 272; *Frdl.* **12**, 130). — Neutrales Natriumsalz. Schwach rötliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, durch Alkohol oder Kochsalz fällbar.

Verbindung $C_{51}H_{40}O_{19}N_6S_5$, Formel VI (X = S). *B.* Aus 8-[3-(3-Amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)[1]) und 4-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)[1]) beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 289163; *C.* **1916** I, 272; *Frdl.* **12**, 130). — Neutrales Natriumsalz. Hellgelb. Leicht löslich in kaltem Wasser, durch Alkohol oder Kochsalz fällbar.

Carbonyl-bis-{8-[3-(3-amino-anisoylamino)-anisoylamino]-1-methoxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5)} $C_{55}H_{48}O_{23}N_6S_4$, Formel VII. *B.* Aus 8-[3-(3-Amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)[1]) durch Einw. von Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289107; *C.* **1916** I, 271; *Frdl.* **12**, 195). — Natriumsalz. Gelbliches Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6).

Carbonyl-bis-[7-(4-amino-benzamino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{35}H_{26}O_{17}N_4S_4$, Formel VIII. *B.* Aus 7-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)[1]) durch Einw. von Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co.,

[1]) Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben.

D. R. P. 289271; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 200). — Neutrales Natriumsalz. Gelbbraunes Pulver. Löslich in Wasser, durch Alkohol fällbar. Wirkt trypanocid.

Carbonyl-bis-[7-(5-amino-naphthoyl-(1)-amino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{43}H_{30}O_{17}N_4S_4$, s. Formel IX auf S. 757. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kondensation mit 5-Nitro-naphthoesäure-(1)-chlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 289271; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 200). — Neutrales Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Löslich in Wasser, wird durch Alkohol gefällt. Wirkt trypanocid.

8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), Aminonaphtholdisulfonsäure H, H-Säure $C_{10}H_9O_7NS_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 840)*. Mercurierung: BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 174. — Über Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B. BAYER & Co., D. R. P. 216642; *C.* **1910** I, 131; *Frdl.* **9**, 322; Höchster Farbw., D. R. P. 221243, 233938; *C.* **1910** I, 1661; **1911** I, 1469; *Frdl.* **9**, 1184; **10**, 861; BASF, D. R. P. 250467; *C.* **1912** II, 1083; *Frdl.* **11**, 422; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 291882; *C.* **1916** I, 1212; *Frdl.* **13**, 504; AGFA, D. R. P. 293554; *C.* **1916** II, 440; *Frdl.* **13**, 520. Verwendung des p-Toluolsulfonsäureesters zur Darstellung von Azofarbstoffen: AGFA; GEIGY A. G., D. R. P. 289030; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 320.

H₂N OH / HO₃S· ·SO₃H

8-Acetamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{12}H_{11}O_8NS_2 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ *(S. 842)*. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 223557, 275835; *C.* **1910** II, 521; **1914** II, 281; *Frdl.* **10**, 862; **12**, 326; BASF, D. R. P. 251842; *C.* **1912** II, 1416; *Frdl.* **11**, 403.

8-[3-Oxy-naphthoyl-(2)-amino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{21}H_{15}O_9NS_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Umsetzung von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit 3-Acetoxy-naphthoesäure-(2)-chlorid in alkal. Lösung und Verseifung der entstandenen Acetylverbindung mit siedender verdünnter Natronlauge (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 296446; *C.* **1917** I, 546; *Frdl.* **13**, 295.) — Graue Krystalle.

Thiocarbonyl-bis-{8-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{49}H_{36}O_{18}N_6S_5$, Formel X. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion und Kochen des Reaktionsprodukts mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel in verd. Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 199). — Natriumsalz. Gelbes Pulver.

X. CS[NH·C₆H₄·CO·NH·C₆H₄·CO·NH·C₁₀H₄(OH)(SO₃H)₂]₂

XI. CO[NH·C₆H₄·CO·NH·C₆H₄·CO·NH·C₁₀H₄(OH)(SO₃H)₂]₂

XII. CO[NH·C₆H₄·CO·NH·C₆H₃(Cl)·CH₂·CO·NH·C₁₀H₄(OH)(SO₃H)₂]₂

XIII. CS[—NH·C₆H₃(O·CH₃)·CO·NH·C₆H₃(O·CH₃)·CO·NH·C₁₀H₄(OH)(SO₃H)₂]₂

XIV. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

XV. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

XVI. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

XVII. $CO[NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

XVIII. $CO[NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$

Carbonyl-bis-{8-[4-(4-amino-benzamino)-benzamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{49}H_{36}O_{19}N_6S_4$, Formel XI. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 4-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 278122; *C.* **1914** II, 964; *Frdl.* **12**, 185). — Neutrales Natriumsalz. Pulver. Die Lösung in Wasser ist gelblich. Wirkung auf Spirochäten: B. & Co.

Carbonyl-bis-{8-[4-chlor-2-(3-amino-benzamino)-phenacetamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{51}H_{38}O_{19}N_6Cl_2S_4$, Formel XII. *B.* Aus 8-[4-Chlor-2-amino-phenacetamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)[1]) durch Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 288272; *C.* **1915** II, 1224; *Frdl.* **12**, 189).

Thiocarbonyl-bis-{8-[3-(3-amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{53}H_{44}O_{22}N_6S_5$, Formel XIII. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-anissäurechlorid und nachfolgende Reduktion und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit Thiophosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser oder mit Schwefelkohlenstoff (BAYER & Co., D. R. P. 289270; *C.* **1916** I, 274; *Frdl.* **12**, 200).

Carbonyl-bis-{8-[3-(2-amino-benzolsulfamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{49}H_{40}O_{23}N_6S_6$, Formel XIV. *B.* Aus 8-[3-Amino-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)[1]) durch Umsetzung mit 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 284938; *C.* **1915** II, 293, *Frdl.* **12**, 188). — Neutrales Natriumsalz. Gelbliches Pulver. Wirkung auf Spirochäten: B. & Co.

Carbonyl-bis-{8-[3-(4-amino-benzolsulfamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{49}H_{40}O_{23}N_6S_6$, Formel XV. *B.* Aus 8-[3-Amino-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)[1]) durch Umsetzung mit 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 284938; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 188). — Neutrales Natriumsalz. Rötliches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkt trypanocid.

[1]) Diese Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben.

8-[6-Oxy-naphthalin-(2)-sulfonylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{20}H_{15}O_{10}NS_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Durch Einw. von 2-Oxy-naphthoesäure-(1)-sulfochlorid-(6) auf das neutrale Natriumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Wasser und Erwärmen des Reaktionsprodukts (BAYER & Co., D. R. P. 278091; *C.* **1914** II, 965; *Frdl.* **12**, 180). — Das Mononatriumsalz ist durch Kochsalz aussalzbar; das Dinatriumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 274082; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 325.

8-[4-Oxy-3-carboxy-benzolsulfamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{17}H_{13}O_{12}NS_3 = HO\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$. *B.* Aus dem neutralen Natriumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) und Salicylsäure-sulfochlorid-(5) bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung bei 70—80° (BAYER & Co., D. R. P. 276331; *C.* **1914** II, 280; *Frdl.* **12**, 175). — Krystalle. Bildet sehr leicht lösliche Alkalisalze. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 274081; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 324.

Carbonyl-bis-[8-(3-amino-benzolsulfamino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{33}H_{26}O_{19}N_4S_6$, s. Formel XVI auf S. 759. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kondensation mit 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 284938; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 186). — Neutrales Natriumsalz. Schwach rötliches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkt trypanocid.

Carbonyl-bis-{8-[3-(3-amino-anisoylamino)-benzolsulfamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)} $C_{49}H_{40}O_{23}N_6S_6$, s. Formel XVII auf S. 759. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kondensation mit 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, Reduktion, Kondensation mit 3-Nitro-anissäurechlorid, nochmalige Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 284938; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 186). — Neutrales Natriumsalz. Rötliches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkung auf Spirochäten: B. & Co.

Carbonyl-bis-[8-(4-amino-benzolsulfamino)-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{33}H_{26}O_{19}N_4S_6$, s. Formel XVIII auf S. 759. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kondensation mit 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen bei Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 284938; *C.* **1915** II, 293; *Frdl.* **12**, 186). — Neutrales Natriumsalz. Schwach rötliches Pulver. Leicht löslich in Wasser. Wirkt trypanocid.

2-Brom-8-amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_8O_7NBrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromieren von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Eisen (BAYER & Co., D. R. P. 289107; *C.* **1916** I, 271; *Frdl.* **12**, 196). — Überführung in ein Harnstoff-Derivat durch zweimalige Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid und nachfolgende Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen: B. & Co.

H_2N OH; ·Br; HO_3S· ·SO_3H

2.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 843*). *B.* Durch Kupplung von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit p-Nitro-diazobenzol in sodaalkalischer Lösung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs mit Zinkstaub und $NaHSO_3$-Lösung (HESSE, *J. ind. eng. Chem.* **7**, 674; *C.* **1915** II, 812). — Gibt beim Kochen mit 40%iger Natronlauge und Verdünnen mit Wasser eine grüne Färbung. Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure wird bei Zusatz von Natriumnitrit-Lösung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Zufügen von überschüssiger Sodalösung blaurot. Gibt auf Filtrierpapier mit Wasserstoffperoxyd eine violette bis rote Färbung, die beim Betupfen mit 40%iger Natronlauge gelblich bis farblos wird.

H_2N OH; ·NH_2; HO_3S· ·SO_3H

7.8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 843*). *B.* Durch Kupplung von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit p-Nitro-diazobenzol in salzsaurer Lösung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs mit Zinkstaub und $NaHSO_3$-Lösung (HESSE, *J. ind. eng. Chem.* **7**, 674; *C.* **1915** II, 812). — Gibt beim Kochen mit 40%iger Natronlauge und Verdünnen mit Wasser eine gelbe bis braune Färbung. Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure wird bei Zusatz von Natriumnitrit-Lösung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Zufügen von

H_2N OH; H_2N·; HO_3S· ·SO_3H

überschüssiger Sodalösung blaurot. Gibt auf Filtrierpapier mit Wasserstoffperoxyd eine braune bis gelbe Färbung, die beim Betupfen mit 40%iger Natronlauge in Rot übergeht.

2.7.8 - Triamino - 1 - oxy - naphthalin - disulfonsäure - (3.6), 2.7.8 - Triamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{10}H_{11}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) erst mit 1 Mol p-Nitro-diazobenzol in salzsaurer Lösung, dann mit einem weiteren Mol p-Nitro-diazobenzol in sodaalkalischer Lösung und reduziert den so erhaltenen Disazofarbstoff mit Zinkstaub und $NaHSO_3$-Lösung (HESSE, *J. ind. eng. Chem.* **7**, 674; *C.* **1915** II, 812). — Gibt beim Kochen mit 40%iger Natronlauge und Verdünnen mit Wasser eine violette bis blaue Färbung. Die Lösung in warmer konzentrierter Schwefelsäure wird bei Zusatz von Natriumnitrit-Lösung, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Zufügen von überschüssiger Sodalösung gelb bis braun. Gibt auf Filtrierpapier mit Wasserstoffperoxyd eine blaue Färbung, die beim Betupfen mit 40%iger Natronlauge rot bis violett wird.

[Formel: H_2N, OH, $H_2N\cdot$, $\cdot NH_2$, $HO_3S\cdot$, $\cdot SO_3H$]

2. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 846*). *Darst.* Man führt 300 g β-Naphthol in 1-Nitroso-naphthol-(2) über, nimmt das Produkt in einer kalten Lösung von 600 g $NaHSO_3$ und 100 cm³ 6n-Natronlauge in 4—4,5 l Wasser auf und rührt, bis das 1-Nitroso-naphthol-(2) vollständig gelöst ist, filtriert von geringen Mengen eines teerigen Produktes ab, verdünnt auf 7 l, gießt unter starkem Rühren 400 cm³ konz. Schwefelsäure langsam zu und läßt im Dunkeln stehen; nach 5 Stdn. filtriert man den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet bei 120°. Ausbeute 82—84%, berechnet auf das angewandte β-Naphthol (Organic Syntheses 11 [New York 1931], S. 12). — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem Ind. Basel, D. R. P. 290562; *C.* **1916** I, 537; *Frdl.* **12**, 331.

[Formel: NH_2, $\cdot OH$, SO_3H]

x-Nitro-1-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_8O_6N_2S = H_2N\cdot C_{10}H_4(NO_2)(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Nitrieren von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit konz. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure unter Zusatz von rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure (KALLE & Co., D. R. P. 249724; *C.* **1912** II, 654; *Frdl.* **11**, 220). — Fast farblose Krystalle. — Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 290562; *C.* **1916** I, 537; *Frdl.* **12**, 331.

6-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_9O_4NS$, Formel I [1]). Liefert bei der Kondensation mit Diäthylanilin

[Formel I: $H_2N\cdot$, $\cdot OH$, SO_3H]

[Formel II: $HO\cdot$, $\cdot SO_3H$, $C[C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2]$, N, $HO_3S\cdot$, $\cdot OH$]

und Formaldehyd in salzsaurer Lösung 4'.5''-Dioxy-9-[4-diäthylamino-phenyl]-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':7.8-acridin]-disulfonsäure-(6'.3'') (Formel II) (Syst. No. 3445) (Höchster Farbw., D. R. P. 272612; *C.* **1914** I, 1536; *Frdl.* **11**, 267).

1.x-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{10}H_{10}O_4N_2S = (H_2N)_2C_{10}H_4(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Aus x-Nitro-1-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (s. o.) durch Reduktion mit Natriumsulfid (KALLE & Co., D. R. P. 249724; *C.* **1912** II, 654; *Frdl.* **11**, 220). — Salzsaures Salz. Nadeln. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-[naphthol-(2)-äthyläther]-sulfonsäure-(6) $C_{12}H_{13}O_4NS = H_2N\cdot C_{10}H_5(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$ (*S. 848*). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 273934; *C.* **1914** I, 1983; *Frdl.* **12**, 348.

---

[1]) Die Darstellung dieser Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin des Ergänzungswerks [1. I. 1920] von RUGGLI, KNAPP, MERZ, ZIMMERMANN (*Helv.* **12**, 1045) beschrieben.

c) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

4'-Amino-4-oxy-diphenyl-sulfonsäure-(3') $C_{12}H_{11}O_4NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von Benzidin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol Natriumnitrit in schwach saurer Lösung und Eintragen der Diazolösung in warme verdünnte Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 146). — Farblos. Schwer löslich in Wasser.

SO_3H
HO·⟨⟩—⟨⟩·NH_2

4'-Amino-4-äthylmercapto-diphenyl-sulfonsäure-(3') $C_{14}H_{15}O_3NS_2 = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH_2$. *B.* Durch Diazotieren von Benzidin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol Natriumnitrit in schwach saurer Lösung, Umsetzen der Diazoverbindung mit Kaliumäthylxanthogenat und Kochen des Reaktionsprodukts mit äthylschwefelsaurem Natrium und verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* **1915** I, 965; *Frdl.* **12**, 146). — Farblos. Färbt sich an der Luft leicht dunkel.

d) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

4'.4''-Bis-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF bläulich, Säuregrün $C_{35}H_{34}O_{10}N_2S_3 = [HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 856)*. Adsorption des Farbstoffs aus wäßrigen und mineralsauren Lösungen durch ungefärbte und mit Croceinorange gefärbte Wolle und Seide: Lakes, *J. phys. Chem.* **20**, 769, 778.

4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF gelblich, Säuregrün $C_{37}H_{38}O_{10}N_2S_3 = [HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4]_2C(OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ *(S. 856)*. Absorptionsspektrum des Farbstoffs in wäßr. Lösung im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: Massol, Faucon, *Bl.* [4] **13**, 514; vgl. a. Plotnikow, *Ph. Ch.* **79**, 366. Absorptionsspektrum von mit Lichtgrün SF gelblich angefärbter Gelatine: Hnatek, *C.* **1915** II, 1231.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

3(?)-Amino-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 3(?)-Amino-veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus dem in geringer Menge neben 5-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid bei der Nitrierung von Veratrol-sulfonsäure-(4)-chlorid mit Salpetersäure (D: 1,42) sich bildenden 3(?)-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid durch Verseifung und folgende Reduktion (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 955). — Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid orange.

$O\cdot CH_3$
⟨⟩·$O\cdot CH_3$
·NH_2(?)
SO_3H

5-Amino-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 5-Amino-veratrol-sulfonsäure-(4) $C_8H_{11}O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-veratrol-sulfonsäure-(4) beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure (Brown, Robinson, *Soc.* **111**, 954). — Schwer löslich in heißem Wasser. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine blaue Färbung.

$O\cdot CH_3$
⟨⟩·$O\cdot CH_3$
H_2N·
SO_3H

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

4'.4''-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6), Patentblau V $C_{27}H_{34}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel *(S. 859)*. Adsorption an Strontiumcarbonat: MARC, *Ph. Ch.* **81**, 653; an Hautpulver: HERZOG, ROSENBERG, *C.* **1910** II, 1788. Verteilung zwischen Wasser und Isobutylalkohol: REINDERS, *C.* **1913** II, 2180. Lichtabsorption in wäßr. Lösung im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet: MASSOL, FAUCON, *Bl.* [4] **13**, 514; Absorptionsspektrum in Gelatine und Verwendung als Lichtfilter: HNATEK, *C.* **1915** II, 1231; POTAPENKO, Ж. **48**, 805.

OH OH; $(C_2H_5)_2N\cdot$; C; $\cdot SO_3H$; SO_3H; $N(C_2H_5)_2$

S. Amino-oxo-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

Aminoderivate einer Sulfonsäure des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$.

4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4NS$, Formel I *(S. 860)*. Verwendung zur Darstellung von nachchromierbaren Triphenylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 223879; *C.* **1910** II, 522; *Frdl.* **10**, 247.

I. CHO; $\cdot SO_3H$; NH_2 II. CHO; $\cdot SO_3H$; $H_2N\cdot$

5-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) $C_7H_7O_4NS$, Formel II *(S. 861)*. Verwendung zur Darstellung nachchromierbarer Triphenylmethanfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 233036; *C.* **1911** I, 1165; *Frdl.* **10**, 222.

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des Anthrachinons $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(1).

3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_8O_5NClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifen von 3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2191). — Krystallwasserhaltige orangegelbe Nadeln. Die wasserfreie Verbindung ist braun und zieht aus der Luft wieder Wasser an. Schmilzt wasserfrei bei 217° (Zers.). — Bei Einw. von Brom in heißer wäßriger Lösung entsteht 2-Chlor-4-brom-1-amino-anthrachinon. — $NH_4C_{14}H_7O_5NClS$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 304° (unscharf). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Natriumsalz. Rot.

SO_3H; CO; CO; $\cdot Cl$; NH_2

3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid, 2-Chlor-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{14}H_7O_4NCl_2S = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NH_2)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus Bis-[4-amino-anthrachinonyl-(1)]-disulfid beim Behandeln mit feuchtem Chlor in Chloroform (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2191). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform), gelbrote Tafeln (aus Benzol). Beginnt bei 200° sich dunkel zu färben; F: 230° (bei raschem Erhitzen).

3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-anilid, 2-Chlor-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(4)-anilid $C_{20}H_{13}O_4N_2ClS = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NH_2)\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Chlor-4-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1)-chlorid und Anilin in Benzol (FRIES, SCHÜRMANN, *B.* **52**, 2192). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 210°.

5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 863)*. — $KC_{14}H_8O_5NS$. Violette Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 555). — $KC_{14}H_8O_5NS + H_2O$. Rotviolette Prismen (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 178). — Bariumsalz. Schwer löslich in Wasser (U., K.).

5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{15}H_{11}O_5NS = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ *(S. 864)*. *B.* Zur Bildung aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Methylamin vgl. GATTERMANN, *A.* **393**, 195. — $KC_{15}H_{10}O_5NS + H_2O$. Violette Nadeln.

5-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) beim Erwärmen mit Dimethylamin-hydrochlorid und Kalilauge (GATTERMANN, *A.* **393**, 196). — $KC_{16}H_{12}O_5NS + H_2O$. Dunkelviolette Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 864)*. — $KC_{14}H_8O_5NS$. Rote Prismen (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 180). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Eisessig (ULLMANN, KERTÉSZ, *B.* **52**, 555). — Das Bariumsalz ist löslich in Wasser (U., K.).

Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(2).

4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_8O_5NBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Amino-anthrachinon beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Brom in Wasser (BASF, D.R.P. 263395; *C.* 1913 II, 830; *Frdl.* **11**, 555). Man erwärmt das aus 3′-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4′) und Phosgen in neutraler Lösung erhaltene Harnstoff-Derivat mit Brom in essigsaurer Lösung und erhitzt das Reaktionsprodukt mit rauchender Schwefelsäure auf 130—135° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* **12**, 449). — Rote Nadeln (aus Wasser) (AGFA, D. R. P. 281010). — Das Natriumsalz liefert bei längerem Kochen mit 60%iger Schwefelsäure 2-Brom-1-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 263395). Bei kurzem Erhitzen der Alkalisalze mit 78%iger oder stärkerer Schwefelsäure auf etwa 180° bei Gegenwart oder Abwesenheit von Quecksilber oder Quecksilbersalzen entsteht 4-Brom-1-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 265727, 266563; *C.* 1913 II, 1634, 1717; *Frdl.* **11**, 556, 557; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* 1914 II, 98; *Frdl.* **12**, 415). Bei Einw. von Ammoniak und Kupfer in der Hitze entsteht 1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (BASF, D. R. P. 263395). — Färbt Wolle orangerot (AGFA, D. R. P. 281010). — Natriumsalz. Rotes Pulver. Löslich in Wasser mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe (BASF, D. R. P. 263395). — Bariumsalz. Rot. Schwer löslich in Wasser (BASF, D. R. P. 263395).

3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 866)*. *B.* Zur Bildung aus 2-Amino-anthrachinon durch Einw. von rauchender Schwefelsäure vgl. ULLMANN, MEDENWALD, *B.* **46**, 1802. Aus dem Sulfat des 2-Amino-anthrachinons beim Erhitzen im Vakuum auf 220—250° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 277393; *C.* 1914 II, 598; *Frdl.* **11**, 553). Beim Behandeln eines Alkalisalzes der 3′-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4′) mit Phosgen in wäßr. Lösung und folgenden Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 120° (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* **12**, 449). — Schwach gelbliches Krystallpulver (aus verd. Salzsäure). Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Nitrobenzol (U., M.). — Das Natriumsalz liefert beim Behandeln mit der berechneten Menge Chlor in Wasser

in der Kälte das Natriumsalz der 4-Chlor-3-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2); reagiert analog mit Brom (Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* 1912 II, 1996; *Frdl.* 11, 554); versetzt man eine wäßr. Lösung von 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) mit überschüssigem Brom in Wasser, so entsteht 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (U., M.). Beim Diazotieren und Kuppeln mit Acetessigsäure-anilid entsteht ein gelber Azofarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 243123; *C.* 1912 I, 622; *Frdl.* 10, 806). — Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe; in dünner Schicht ist die Lösung orange (U., M.). — $NaC_{14}H_8O_5NS$. Goldgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe (U., M.).

4-Chlor-3-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Chlor-2-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_5NClS = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten der berechneten Menge Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* 1912 II, 1996; *Frdl.* 11, 554). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure 1-Chlor-2-amino-anthrachinon. — Natriumsalz. Orangegelbe Krystalle. Löst sich in Wasser mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit schwach rötlichgelber Farbe.

4-Brom-3-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Brom-2-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_8O_5NBrS = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2)\cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Zufügen von 1 Tl. Brom zu einer wäßr. Lösung von 2 Tln. Natriumsalz der 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* 1912 II, 1996; *Frdl.* 11, 554). — Goldgelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos (Höchster Farbw., D. R. P. 253683). — Bei 1stdg. Kochen mit ca. 80%iger Schwefelsäure erhält man 3-Brom-2-amino-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 253683), bei 5—10 Minuten langem Erhitzen auf 150—160° 1-Brom-2-amino-anthrachinon (BASF, D. R. P. 266563; *C.* 1913 II, 1717; *Frdl.* 11, 557; vgl. auch BASF, D. R. P. 265727; *C.* 1913 II, 1634; *Frdl.* 11, 556; BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* 1914 II, 98; *Frdl.* 12, 416). Erhitzt man das Natriumsalz mit wäßr. Ammoniak bei Gegenwart von Kupfer auf 100°, so erhält man 3.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Höchster Farbw., D. R. P. 231091; *C.* 1911 I, 602; *Frdl.* 10, 588). — Natriumsalz. Orangegelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 253683).

5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 866)*. Über die Einw. von aromatischen Aminen auf halogenierte 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) vgl. AGFA, D. R. P. 288877; *C.* 1916 I, 86; *Frdl.* 12, 455. — $KC_{14}H_8O_5NS + 3,5H_2O$. Rote Prismen (aus verd. Alkohol) (GATTERMANN, *A.* 393, 181).

5-Acetamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Acetamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_{11}O_6NS = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Acetanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 223069; *C.* 1910 II, 351; *Frdl.* 10, 607). — Gelbe Krystalle. — Färbt Wolle in saurem Bade gelb. — Natriumsalz. Gelb. Löst sich in heißem Wasser und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5-Benzamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Benzamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{13}O_6NS = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol bei Gegenwart von Pyridin auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 223069; *C.* 1910 II, 351; *Frdl.* 10, 608). — Gelbe Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Färbt Wolle in saurem Bade gelb. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser.

5-Oxalamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Oxalamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{16}H_9O_8NS = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Oxalsäure in Gegenwart von Pyridin bei 150° (BAYER & Co., D. R. P. 223069; *C.* 1910 II, 351; *Frdl.* 10, 607). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Färbt Wolle rötlichgelb.

5-Salicoylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Salicoylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{21}H_{13}O_7NS = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen mit Salicylsäure, Thionylchlorid und Pyridin in Nitrobenzol auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 223069; *C.* 1910 II, 351; *Frdl.* 10, 608). — Gelb. Löslich in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. — Färbt Wolle in saurem Bade grünstichig gelb.

8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) $C_{14}H_9O_5NS$, Formel I *(S. 868)*. Violettrote Nadeln (aus Wasser) (GATTERMANN, *A.* **393**, 182).

I. H_2N ... CO ... CO ... $\cdot SO_3H$ II. CO ... CO ... NH_2, $\cdot SO_3H$, NH_2

1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, Formel II. *B.* Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfer (BASF, D. R. P. 263395; *C.* **1913** II, 830; *Frdl.* **11**, 555). Aus 1-Amino-4-p-toluolsulfamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Erwärmen mit Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 446). Aus dem Natriumsalz der [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure (S. 464) beim Erhitzen mit Natriumdisulfit und Braunstein in verd. Natronlauge auf 115° im Autoklaven (BAYER & Co., D. R. P. 289112; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 439). — Braunrote Krystalle. — Färbt Wolle in saurem Bade blauviolett.

1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{21}H_{16}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(SO_3H)(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon beim Kochen mit einer Lösung von Kaliumsulfit in Wasser und Phenol (BAYER & Co., D. R. P. 288878; *C.* **1916** I, 87; *Frdl.* **12**, 453). Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit p-Toluidin, Soda und Kupfersulfat in Wasser auf 80—90° (AGFA, D. R. P. 280646; *C.* **1915** I, 74; *Frdl.* **12**, 454) oder beim Erhitzen mit p-Toluidin und Soda in Wasser auf 140—145° (AGFA, D. R. P. 288665; *C.* **1915** II, 1270; *Frdl.* **12**, 454). — Kupferrote Prismen (BAYER & Co.), blaues Krystallpulver (AGFA). Löst sich in Wasser mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (BAYER & Co.). — Färbt Wolle grünblau (BAYER & Co.; AGFA). — Hydrochlorid. Blaurote Nadeln (AGFA).

1-Amino-4-[2-carboxy-anilino]-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{21}H_{14}O_7N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H(SO_3H)(NH_2)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit anthranilsaurem Kalium und Wasser auf 120—125° (AGFA, D. R. P. 288665; *C.* **1915** II, 1270; *Frdl.* **12**, 455; vgl. BASF, D. R. P. 287615; *C.* **1915** II, 1036; *Frdl.* **12**, 478). — Blaues Pulver. Löslich in Wasser und Alkohol (AGFA). — Überführung in Farbstoffe der Acridon-Reihe durch Erhitzen mit Chlorsulfonsäure oder mit Schwefelsäuremonohydrat: BASF, D. R. P. 287614, 287615; *C.* **1915** II, 1036; *Frdl.* **12**, 477, 478. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen gelbrot (AGFA).

1-Amino-4-p-toluolsulfamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{21}H_{16}O_7N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(SO_3H)(NH_2)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 446). — Färbt Wolle aus saurem Bade violettrot. — Natriumsalz. Violette Krystalle.

3.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1.2-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Brom-3-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver auf 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 231091; *C.* **1911** I, 602; *Frdl.* **10**, 588). — Pulver. Leicht löslich in Wasser mit blauroter Farbe (Höchster Farbw.). — Liefert beim Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure 1.2-Diamino-anthrachinon (Höchster Farbw.). — Gibt in alkal. Lösung auch mit Spuren von Kupfer-, Kobalt- oder Nickelsalzen blaue Färbungen bezw. Niederschläge (UHLENHUTH, *Ch. Z.* **34**, 887; MALATESTA, DI NOLA, *C.* **1914** I, 820). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaßgelber Farbe; die Lösung in rauchender Schwefelsäure (80% Anhydrid-Gehalt) ist blau und verändert sich nicht beim Zusatz von konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw.). — Färbt Wolle aus saurem Bad bläulichrot (Höchster Farbw.).

CO ... CO ... NH_2, $\cdot NH_2$, $\cdot SO_3H$

5.8-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.8-Bis-p-toluolsulfamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Erwärmen mit Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 446). — Färbt ungebeizte Wolle blauviolett.

H_2N ... CO ... CO ... $\cdot SO_3H$, H_2N

5.8-Bis-p-toluolsulfamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1.4-Bis-p-toluolsulfamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{28}H_{22}O_9N_2S_3$ $(CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_3\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* 1916 II, 292; *Frdl.* 12, 446). — Natriumsalz. Violettes Pulver. Löst sich in warmem Wasser mit braunroter, in verd. Alkalien mit violetter Farbe.

Aminoderivate der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6).

4.8-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_8O_8N_2Br_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Diamino-anthrachinon durch aufeinanderfolgende Sulfurierung und Bromierung (BASF, D. R. P. 263395; *C.* 1913 II, 830; *Frdl.* 11, 555).

4.8-Dibrom-3.7-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 1.5-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{14}H_8O_8N_2Br_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Diamino-anthrachinon durch Sulfurieren und folgendes Bromieren (BASF, D. R. P. 263395; *C.* 1913 II, 830; *Frdl.* 11, 555). — Löst sich in Wasser mit rotgelber, in Schwefelsäure mit gelber Farbe (BASF). — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit der 20-fachen Menge 78%iger Schwefelsäure auf 180—190° 3.7-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon (BASF). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 180° entsteht 1.5-Dibrom-2.6-diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 275299; *C.* 1914 II, 98; *Frdl.* 12, 416).

Aminoderivat der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7).

4.5-Dibrom-3.6-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 1.8-Dibrom-2.7-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) $C_{14}H_8O_8N_2Br_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Diamino-anthrachinon durch Sulfurieren und folgendes Bromieren (BASF, D. R. P. 263395; *C.* 1913 II, 830; *Frdl.* 11, 555). — Löst sich in Wasser mit rotgelber, in Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 180—190° 3.6-Dibrom-2.7-diamino-anthrachinon.

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8O_2 = O:C_{14}H_8:O$.

2.7-Diamino-phenanthrenchinon-sulfonsäure-(x) $C_{14}H_{10}O_5N_2S = (O:)_2C_{14}H_5(NH_2)_2\cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.7-Diamino-phenanthrenchinon beim Behandeln mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (70% Anhydrid-Gehalt) (MUKHERJEE, WATSON, *Soc.* 109, 627). — Enthält 1 Mol H_2O. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkalilaugen. — Färbt gebeizte Wolle mattgrün.

T. Amino-oxy-oxo-sulfonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (*Hptw., Bd. XI, S. 351*) durch Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 286308; *C.* 1916 II, 512; *Frdl.* 12, 515). — Liefert mit Aluminiumhydroxyd einen violetten Farblack.

4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_9O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon beim Kochen mit Natriumsulfit und Braunstein in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 289112; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.* **12**, 438). Aus 3-Brom-4-amino-1-oxy-anthrachinon durch Kochen mit Natriumsulfit in Wasser (B. & Co., D. R. P. 286308; *C.* **1915** II, 512; *Frdl.* **12**, 515). — Verwendung zur Darstellung von Farblacken: B. & Co., D. R. P. 286308. Färbt die mit Tonerde gebeizte Faser violettrot, die mit Chrombeize behandelte blau (B. & Co., D. R. P. 289112). — Löst sich in Wasser mit violettroter, in Alkalilauge mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die schwefelsaure Lösung zeigt beim Zufügen von Borsäure und Erwärmen rote Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 289112).

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6 oder 7) $C_{14}H_9O_7NS$, Formel I oder II (*S. 873*). Verwendung zur Darstellung von Farblacken: BAYER & Co., D. R. P. 285310; *C.* **1915** II, 251; *Frdl.* **12**, 514.

2. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.5-Dioxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$.

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{10}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel (*S. 874*). Liefert beim Erhitzen mit Methanol und rauchender Schwefelsäure auf 125° ein Produkt, das Wolle aus saurem Bade blau färbt (BAYER & Co., D. R. P. 288825; *C.* **1916** I, 85; *Frdl.* **12**, 414).

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel (*S. 874*). *B.* Durch Erwärmen von 4.8-Bis-p-toluolsulfamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit konz. Schwefelsäure (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 447). — Liefert beim Kochen mit ameisensaurem Chrom in Wasser ein blaugrünes Pulver, das in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist (BASF, D. R. P. 280505; *C.* **1915** I, 30; *Frdl.* **11**, 1200).

4.8-Bis-p-toluolsulfamino-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Bis-p-toluolsulfamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) $C_{28}H_{22}O_{14}N_2S_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H(OH)(SO_3H)(CO)_2C_6H(OH)(SO_3H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dibrom-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) mit p-Toluolsulfamid in Wasser bei Gegenwart von Soda und Kupfersulfat (AGFA, D. R. P. 293100; *C.* **1916** II, 292; *Frdl.* **12**, 447). — Rotviolettes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe. Die alkal. Lösung ist blau. — Färbt Wolle rotviolett.

4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_{10}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Natriumsulfit und Braunstein in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 289112; *C.* **1916** I, 198; *Frdl.*

12, 438). — Färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade grünstichig blau. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Zufügen von Borsäure grünblau. — Natriumsalz. Dunkelblaues Pulver. Löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe.

4.8-Diamino-1.5-bis-p-tolylmercapto-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) $C_{28}H_{22}O_8N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4.8-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) beim Erwärmen mit Thio-p-kresol und Natronlauge (BASF, D. R. P. 250273; *C.* **1912** II, 779; *Frdl.* **11**, 599). — Bronzeglänzendes Krystallpulver. Löst sich in Wasser mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe. — Färbt Wolle blau.

H_2N, $S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $HO_3S\cdot$, CO, CO, $\cdot SO_3H$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot S$, NH_2

3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

1. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

8-Nitro-4-anilino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 8-Nitro-4-anilino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) $C_{20}H_{12}O_{14}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) beim Erhitzen mit Anilin in Sodalösung auf dem Wasserbad (HELLER, *B.* **46**, 2710). — $Na_3C_{20}H_9O_{14}N_2S_2$. Dunkelblauviolette Krystalle mit Kupferglanz. Löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, sehr schwer löslich in Sodalösung und Alkalilaugen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot und wird beim Zusatz von Borsäure grünstichig blau. Färbt Wolle aus saurem Bade violettblau, chromgebeizte Wolle rotstichig blau.

O_2N, OH, $HO\cdot$, CO, $\cdot SO_3H$, $HO_3S\cdot$, CO, $\cdot OH$, HO, $NH\cdot C_6H_5$

2. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3.6.8-Tetraoxy-anthrachinons* $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4.5-Diamino-1.3.6.8-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2 = (H_2N)(HO_3S)(HO)_2C_6(CO)_2C_6(OH)_2(SO_3H)(NH_2)$ *(S. 877)*.

S. 877, Z. 18 v. o. statt „119576" lies „119756".

U. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$.

1. *Aminoderivate der Benzoesäure-o-sulfonsäure* $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel *(S. 877)*. Enthält entgegen den Angaben von HOLLEMAN (*R.* **24**, 203) kein Krystallwasser (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 371; KASTLE, *Am.* **44**, 490). 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 0,3 g (VAN D., *R.* **29**, 393). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: VAN D., *R.* **29**, 390. Vorschlag zur Verwendung als Ursubstanz in der Maßanalyse: K.

CO_2H, $\cdot SO_3H$, NH_2

5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 5-Amino-2-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 877*). *B.* Aus 5-Nitro-2-sulfo-benzoesäure durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 372). — Unlöslich in Alkohol und Äther. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 0,1 g (VAN D., *R.* **29**, 393). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: VAN D., *R.* **29**, 390. Die Lösung bräunt sich an der Luft.

[Formel: CO_2H, SO_3H, $H_2N\cdot$]

2. *Aminoderivate der Benzoesäure-m-sulfonsäure* $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Amino-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 878*). *B.* Zur Bildung aus 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak vgl. VAN DORSSEN, *R.* **29**, 373. — Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 2,83 g (VAN D., *R.* **29**, 393). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: v. D., *R.* **29**, 391.

[Formel: CO_2H, SO_3H, NH_2]

4-Dimethylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Dimethylamino-3-sulfo-benzoesäure $C_9H_{11}O_5NS = HO_3S\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Sulfat des [4-Dimethylamino-benzoesäure]-N-oxyds (S. 571) beim Behandeln mit schwefliger Säure bei 0° (BAUDISCH, *B.* **51**, 1052). — Krystalle (aus Alkohol). F: 279—280° (Zers.). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

4-Diäthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Diäthylamino-3-sulfo-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_5NS = HO_3S\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Sulfat des [4-Diäthylamino-benzoesäure]-N-oxyds (S. 572) beim Behandeln mit schwefliger Säure bei 0° (BAUDISCH, *B.* **51**, 1057). — Krystalle (aus Alkohol). F: 308—310°.

5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Amino-3-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 878*). *B.* Aus 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 376). — In 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung sind bei 25° 0,575 g enthalten (VAN D., *R.* **29**, 393). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: v. D., *R.* **29**, 391.

[Formel: CO_2H, $H_2N\cdot$, SO_3H]

6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Amino-3-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(5), 5-Sulfo-anthranilsäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 878*). *B.* Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Chlorsulfonsäure in Nitrobenzol oder in Schwefelsäuremonohydrat auf 90—150° (BAYER & Co., D. R. P. 296941, 307284; *C.* **1917** I, 717; **1918** II, 574; *Frdl.* **13**, 277). — Krystallpulver (aus Wasser). Ist beim Erhitzen auf 280° im Capillarrohr noch nicht geschmolzen.

[Formel: CO_2H, $H_2N\cdot$, SO_3H]

3. *Aminoderivate der Benzoesäure-p-sulfonsäure* $C_7H_6O_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$.

2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(4), 4-Sulfo-anthranilsäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 879*). Krystallisiert entgegen den Angaben von HOLLEMAN (*R.* **24**, 208) mit $^1/_2$ H_2O (VAN DORSSEN, *R.* **29**, 385; KASTLE, *Am.* **45**, 61). Bei 25° enthalten 100 g der gesättigten wäßr. Lösung 1,05 g (VAN D., *R.* **29**, 393). Über die Fluorescenz der Säure und ihrer Salze in Wasser und den Einfluß von Säuren und Alkalien auf die Fluorescenz der wäßr. Lösungen vgl. K., *Am.* **45**, 63; Fluorescenz in verschiedenen organischen Lösungsmitteln: K., HADEN, *Am.* **46**, 516. Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: VAN D., *R.* **29**, 391. — Saures Silbersalz $Ag_2C_7H_5O_5NS + C_7H_7O_5NS + 2H_2O$. Krystalle, die am Licht dunkel werden (K., H.). Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf dem Wasserbad 2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und 2-Äthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-diäthylester. — Neutrales Silbersalz $Ag_2C_7H_5O_5NS$. Existiert anscheinend in einer unbeständigen amorphen und in einer beständigen krystallinen Form (K., *Am.* **45**, 67). Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Äthyljodid 2-Äthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und wenig 2-Äthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-diäthylester (K.; K., H.).

[Formel: CO_2H, NH_2, SO_3H]

2-Äthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Äthylamino-4-sulfo-benzoesäure $C_9H_{11}O_5NS = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)$. *B.* Aus dem neutralen Silbersalz der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure beim Behandeln mit 2 Mol Äthyljodid (KASTLE, *Am.* **45**, 69).

Aus dem Diäthylester durch Kochen mit Wasser (K.; K., HADEN, *Am.* 46, 511). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt bei 243° unter Zersetzung (K.). Die verdünnte wäßrige Lösung ist blaßgelb und fluoresciert blau (K.). Fluorescenz in organischen Lösungsmitteln: K., H., *Am.* 46, 516. — $BaC_9H_9O_5NS + 4H_2O$. Krystalle (K.).

2-Äthylamino-benzoesäure-sulfonsäure-(4)-diäthylester, 2-Äthylamino-4-sulfo-benzoesäure-diäthylester $C_{13}H_{19}O_5NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)(SO_3 \cdot C_2H_5)$. *B.* Neben 2-Äthylamino-4-sulfo-benzoesäure aus dem neutralen Silbersalz der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure beim Behandeln mit Äthyljodid (KASTLE, *Am.* 45, 70; K., HADEN, *Am.* 46, 509). Entsteht auch aus dem sauren Silbersalz der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid (K., H.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151—153° (unkorr.) (K., H.). Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (K., H.). Fluorescenz in verschiedenen Lösungsmitteln: K., H. Die alkoh. Lösung reagiert gegen Phenolphthalein sauer (K., H.). — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser 2-Äthylamino-4-sulfo-benzoesäure (K.; K., H.).

3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 3-Amino-4-sulfo-benzoesäure $C_7H_7O_5NS$, s. nebenstehende Formel (*S. 880*). *B.* Aus 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (VAN DORSSEN, *R.* 29, 385). — 100 g der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 25° 0,08 g (VAN D., *R.* 29, 393). Elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen bei 25°: VAN D., *R.* 29, 391.

[Formel: CO_2H, $\cdot NH_2$, SO_3H am Benzolring]

2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$.

4-Amino-phenylessigsäure-sulfonsäure-(2), 4-Amino-2-sulfo-phenylessigsäure $C_8H_9O_5NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-2-sulfo-phenylessigsäure mit Eisenspänen und siedender Essigsäure (HAUSMANN, D. R. P. 289028; *C.* 1916 I, 194; *Frdl.* 12, 252). — Säulen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

[Formel: $CH_2 \cdot CO_2H$, $\cdot SO_3H$, NH_2 am Benzolring]

b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

4′-Amino-3′-sulfo-diphenyl-carbonsäure-(4)-nitril, 4′-Amino-4-cyan-diphenyl-sulfonsäure-(3′) $C_{13}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzidin-sulfonsäure-(3) beim Diazotieren mit 1 Mol Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoverbindung mit Kupfersulfat und Kaliumcyanid in Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 283271; *C.* 1915 I, 965; *Frdl.* 12, 147). — Gelbliches Pulver. — Natriumsalz. Krystalle.

[Formel: $NC \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot NH_2$]

V. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

Carbonyl-bis-{3-[3-(3-amino-benzamino)-benzamino]-5-sulfo-salicylsäure} $C_{43}H_{32}O_{17}N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 3-[3-Amino-benzamino]-5-sulfo-salicylsäure durch Kondensation mit 3-Nitro-benzoylchlorid, Reduktion und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Phosgen und Natriumacetat in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 291351; *C.* 1916 I, 913; *Frdl.* 12, 128). — Natriumsalz. Pulver.

[Formel: $[HO_2C(OH)(HO_3S)C_6H_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH-]_2CO$]

Verbindung $C_{48}H_{38}O_{20}N_6S_3$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 8-[3-(3-Amino-anisoylamino)-anisoylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) beim Behandeln mit (nicht näher beschriebener) 3-[3-(3-Amino-benzamino)-benzamino]-5-sulfo-

HO NH·CO·C_6H_3(·O·CH₃)·NH·CO·C_6H_3(·O·CH₃)·NH·CO·NH·C_6H_4·CO·NH·C_6H_4·CO·NH·C_6H_2(OH)(SO₃H)·CO₂H; HO_3S·$C_{10}H_4$(SO₃H)

salicylsäure, Phosgen und Natriumacetat in Sodalösung (BAYER & Co., D. R. P. 289163; *C.* 1916 I, 272; *Frdl.* 12, 131). — Natriumsalz. Bräunlichgelbes Pulver. Mäßig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) von Lepetit und Levi, 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure von Lepetit und Levi $C_7H_7O_6NS = HO_3S\cdot C_6H_2(OH)(NH_2)\cdot CO_2H$ *(vgl. S. 881 u. 882). B.* Bei der Einw. von Natriumsulfit oder Natriumdisulfit auf 5-Benzolazo-salicylsäure oder auf [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure in der Wärme, neben anderen Produkten (LEPETIT, LEVI, *G.* 41 I, 677, 685). Beim Erwärmen von 5-Amino-salicylsäure mit konz. Schwefelsäure (L., L., *G.* 41 I, 681). — Würfel oder Nadeln mit 1 H_2O. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkohol mit intensiv grüner Fluorescenz. — Über ein bei der Acetylierung entstehendes Produkt vgl. L., L., *G.* 41 I, 682. — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rote Färbung. — Arsensaures Salz. Rosa Nadeln.

W. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren.

1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

3′-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4′), 2-[3-Amino-4-sulfo-benzoyl]-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_6NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[4-Chlor-3-nitro-benzoyl]-benzoesäure mit Natriumsulfit und folgenden Reduzieren (AGFA, D. R. P. 281010; *C.* 1915 I, 32; *Frdl.* 12, 449). — Gelbliche Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160—180° Amino-anthrachinone neben 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (nicht isoliert). Beim Behandeln mit Phosgen in wäßrig-alkalischer Lösung und folgenden Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 120° erhält man hauptsächlich 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und (nicht isolierte) 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2).

HO_3S·C_6H_3(NH_2)·CO·C_6H_4·CO_2H

2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

1.4-Diamino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(x), 1.4-Diamino-x-sulfo-anthrachinon-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{10}O_7N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6(CO_2H)(SO_3H)(NH_2)_2$ oder $HO_3S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(CO_2H)(NH_2)_2$. *B.* Man trägt die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3442) in eine Mischung aus 1 Tl. entwässerter Borsäure und 6 Tln. rauchender Schwefelsäure (5% Anhydrid-Gehalt) bei 190° ein, läßt die Temperatur auf 130—140° sinken und fügt 1 Tl. rauchende Schwefelsäure (50% Anhydrid-Gehalt) zu (AGFA, D. R. P. 261885; *C.* 1913 II, 396; *Frdl.* 11, 568). — Färbt Wolle aus saurem Bade grünblau. — Sulfat. Braunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit grünblauer Farbe.

C_6H_4<CO·NH, CO>C_6H_2(CO₂H)·NH₂

X. Aminoderivate der Seleninsäuren und Selenonsäuren.

3-Acetamino-benzol-seleninsäure-(1) $C_8H_9O_3NSe = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SeO_2H$. *B.* Das Nitrat entsteht aus 3.3'-Bis-acetamino-diphenyldiselenid (S. 143) bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) bei —6° bis —3° (PYMAN, *Soc.* 115, 173). — Nadeln (aus Wasser). F: 209° (korr.; Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad 3-Acetamino-benzol-selenonsäure-(1). — $NaC_8H_8O_3NSe + 7H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° 4 Mol Wasser, den Rest bei 120°. Ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Nitrat. F: 146°.

3-Amino-benzol-selenonsäure-(1) $C_6H_7O_3NSe = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SeO_3H$. *B.* Aus 3-Acetamino-benzol-selenonsäure-(1) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (PYMAN, *Soc.* 115, 174). — Nadeln mit ca. 1,5 H_2O (aus Wasser). F: 229° (korr.; Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $NaC_6H_6O_3NSe + 3,5H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser.

3-Acetamino-benzol-selenonsäure-(1) $C_8H_9O_4NSe = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SeO_3H$. *B.* Aus 3-Acetamino-benzol-seleninsäure-(1) beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (PYMAN, *Soc.* 115, 174). — Die freie Säure wurde nicht erhalten; beim Kochen des Bariumsalzes mit verd. Schwefelsäure entsteht 3-Amino-benzol-selenonsäure-(1). — $NaC_8H_8O_4NSe$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — $Ba(C_8H_8O_4NSe)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

Register.

Vorbemerkungen s. Hptw. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

G.

H.

I.

N.

O.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

Zu Bd. I des Ergänzungswerks.

Seite 28 Zeile 21 v. o. statt: „$D_4^{17,3}$: 1,5633; $D_4^{58,3}$: 1,5895; D_4^{99}: 1,6174“ lies: „$D_4^{17,3}$: 2,0804; $D_4^{58,3}$: 2,0462; D_4^{99}: 2,0110“.

Zu Bd. V des Ergänzungswerks.

Seite 130 Zeile 2 v. o. hinter: „*Soc.* **115**, 1007).“ füge zu: „Liefert beim Erwärmen mit 1,5n-Natriummethylat-Lösung auf 85° 3.3′-Dichlor-azoxybenzol (HOLLEMAN, DE MOOY, *R.* **35**, 17).“

Zu Bd. VII/VIII des Ergänzungswerks.

Seite 365 Zeile 30 v. o. statt: „256—257° (v. AU., *B.* **50**, 1181)“ lies: „264° (v. AU., *B.* **50**, 1178; Priv.-Mitt.).“

„ 410 „ 28 v. u. hinter: „anthrachinonyl-(1)]-amin“ füge zu: „(Höchster Farbw., D. R. P. 267522; *C.* **1914** I, 90; *Frdl.* **11**, 620)“.

„ 504 „ 9 v. u. statt: „106°“ lies: „146°“.

„ 607 „ 15 v. u. vor: „mit Alkali“ füge zu: „erst mit alkoh. Salzsäure, dann“.

„ 607 „ 7 v. u. statt: „mit Essigsäure, verseift mit Natronlauge“ lies: „nach Verseifung durch Natronlauge mit Essigsäure“.

„ 607 „ 5 v. u. hinter: „Äther“ füge zu: „bei folgendem Behandeln mit alkoh. Salzsäure“.

„ 613 „ 6—5 v. u. streiche: „Liefert mit konz. Salpetersäure ... (ADAMS, *Am. Soc.* **41**, 264).“

„ 616 „ 7 v. u. streiche: „Resacetophenon oder“.

„ 682 „ 9 v. u. statt: „3-Jod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1) (T., H.).“ lies: „3-Jod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1 oder 4) (T., H.), beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol 3.6-Dijod-2.5-dianilino-benzochinon-(1.4) (J., B., *Am. Soc.* **36**, 1480).“

Zu Bd. IX des Ergänzungswerks.

Seite 150 Zeile 19—20 v. o. statt: „Kondensation mit .... *Frdl.* **12**, 264“ lies: „Kondensiert sich mit Indoxylsäure in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (BASF, D. R. P. 288055; *C.* **1915** II, 1225; *Frdl.* **12**, 264) oder in schwach alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1847) zu 2(CO).3-Benzoylen-chinazolon-(4) $\begin{matrix} CO—C{=}N \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4·N·CO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$ (Syst. No. 3598).“

„ 189 Textzeile 21—20 v. u. streiche: „mit Ferrosulfat und Ammoniak 6-Amino-2-methyl-benzoesäure, bei der Reduktion“.

Zu Bd. X des Ergänzungswerks.

Seite 132 Zeile 4 v. o. statt: „3.5-Dijod-dl-tyrosin“ lies: „3.5-Dijod-l-tyrosin“.

„ 223 „ 26—27 v. o. statt: „zwischen 350 und 650 mμ“ lies: „und Fluorescenz“.

„ 480 „ 23 v. o. statt: „3-Oxy-4-[α-anilino-4-formyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester“ lies: „3-Oxy-4-[α-anilino-4-phenyliminomethyl-benzyl]-naphthoesäure-(2)-methylester“.

„ 554 Spalte 1 Zeile 9 v. o. nach: „50“ füge zu: „,51“.

Zu Bd. XI/XII des Ergänzungswerks.

Seite 20 Zeile 13 v. u. nach: „27, 38" füge zu: „ ; D. R. P. 281176; *C.* 1915 I, 180; *Frdl.* 12, 125".

„ 69 „ 29 v. u. hinter: „oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid" füge zu: „und geringe Mengen 3(?)-Nitro-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-chlorid [als 3(?)-Amino-1.2-dimethoxy-benzol-sulfonsäure-(4) nachgewiesen]".

„ 186 „ 22 v. o. hinter: „*B.* 43, 3360)." füge zu: „ — Beide Formen liefern bei der Einw. von 1 Mol Kaliumcyanid in Alkohol unter Luftausschluß eine bei ca. 144° schmelzende gelbe Verbindung $C_{15}H_{14}ON_2$ (M., *A.* 388, 134)."

„ 187 zwischen Zeile 12 und 13 v. o. schalte ein: „**9-Benzoyloxy-10-phenylimino-9.10-dihydro-anthracen, ms-Benzoyloxy-anthron-anil bezw. 10-Anilino-9-benzoyloxy-anthracen** $C_{27}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot N:C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot NH\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 10-Anilino-anthron-(9) (Syst. No. 1873) und Benzoylchlorid in Pyridin (K. H. Meyer, Sander, *A.* 396, 148). — Gelbe Blätter (aus Chloroform + Ligroin). F: 226°. Löslich in heißem Alkohol mit tiefgelber Farbe und grünblauer Fluorescenz."

„ 285 zwischen Zeile 25 und 24 v. u. schalte ein: „**Chloracetylanilinoessigsäure-anilid, N-Phenyl-N-chloracetyl-glycinanilid** $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl = C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Anilinoessigsäureanilid und Chloracetylchlorid in Benzol (Jacobs, Heidelberger, *J. biol. Chem.* 21, 106). — Krystalle mit Benzol (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei 118—120° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther. — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Ergw. Bd. I, S. 315."

„ 376 Zeile 32 v. u. statt: „o-Toluidin-carbonsäure-(x)-" lies: „Dimethyl-o-toluidin-carbonsäure-(x)-".

„ 387 „ 14 v. o. statt: „*B.* Das Bromid entsteht" lies: „— Bromid $C_{13}H_{23}N_2\cdot Br$. *B.* Entsteht".

„ 436 „ 26—27 v. o. statt: „5-Chlor-4-acetamino-2(?)-chloracetyl-toluol (B.)." lies: „in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht 5-Chlor-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (Kunckell, *J. pr.* [2] 89, 325; B.)."

„ 437 „ 4—5 v. o. statt: „3 (oder 5)-Brom-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (Kunckell, *C.* 1912 I, 1215)" lies: „5-Brom-4-acetamino-2-chloracetyl-toluol (Kunckell, *C.* 1912 I, 1215; *J. pr.* [2] 89, 327)."

„ 465 zwischen Zeile 25 und 24 v. u. füge ein: „**Bis-[3-chlor-benzyl]-nitrosamin** $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2 = (C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2N\cdot NO$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Bis-[3-chlor-benzyl]-amin-nitrit mit absol. Alkohol (Curtius, *J. pr.* [2] 85, 181). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol bei 8—10° N.N-Bis-[3-chlor-benzyl]-hydrazin und Bis-[3-chlor-benzyl]-amin. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Bis-[3-chlor-benzyl]-amin-hydrochlorid."

Zu Bd. XIII/XIV des Ergänzungswerks.

Seite 185 Zeile 1 v. u. streiche: „(D: 1,7)".

„ 280 „ 16 v. o. statt: „konz. Schwefelsäure" lies: „verd. Schwefelsäure".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.


HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT